

# Chemisches Zentralblatt.

1935 Band II.

Nr. 10.

4. September.

## Geschichte der Chemie.

**Hugh S. Taylor**, *Die Zuerkennung des Nobelpreises für Chemie an Professor Harold Clayton Urey*. Bericht über die Entw. der Entdeckung des  $H^2$  u. Lebenslauf des Nobelpreisträgers. (Sci. Monthly **40**. 90—92. Jan. 1935. Princeton, Univ.) R. K. MÜLLER.

**Franz Halla**, *Emil Abel zum 60. Geburtstage*. Würdigung des Gelehrten, der als Vorstand des Instituts für physikal. Chemie an der Techn. Hochschule in Wien wirkt (mit einer 109 Angaben umfassenden Aufzählung seiner Veröffentlichungen). (Österr. Chemiker-Ztg. [N. F.] **38**. 90—93. 1/6. 1935.) PANGRITZ.

**F. Paschen**, *Pieter Zeeman zum siebenzigsten Geburtstage*. (Naturwiss. **23**. 329—30. 24/5. 1935.) HUTH.

**Ludwig Flamm**, *Pieter Zeeman. Zum 70. Geburtstag des Experimentalphysikers der Universität Amsterdam*. (Elektrotechn. u. Maschinenbau **53**. 241—42. 26/5. 1935. Wien, T. H.) LESZYNSKI.

**H. Arsandaux**, **H. Copeaux**, *1872—1934. Nachruf auf den am 24. Aug. 1934 verstorbenen französ. Mineralogen*. (Bull. Soc. franç. Minéral. **58**. 78—80. Jan./Febr. 1935.) ENSZLIN.

—, **Carl Duisberg**. Nachruf. (Technik Ind. Schweizer Chemiker-Ztg. **18**. 55 bis 56. 1935.) SKALIKS.

**Hans Wagner**, *Alexander Eibner †*. Nachruf auf ALEXANDER EIBNER, der durch Unterss. über die Lichtechtheit der Malerfarbstoffe, über das Trocknen fetter Öle u. a. sich einen Namen erwarb. (Farben-Ztg. **40**. 480. 11/5. 1935.) SCHEIFELE.

—, *Professor Dr. Eibner †*. Nachruf auf ALEXANDER EIBNER. (Farbe u. Lack **1935**. 232. 15/5.) SCHEIFELE.

**N. D. Zelinsky**, *Zum Gedächtnis von Wladimir Ssergejewitsch Gulewitsch*. Nachruf. (Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. R.] **7** [1934. 635—37.] KLEVER.

**R. H. Pickard**, *George William Fraser Holroyd (1871—1934)*. Nachruf für den engl. Chemiker. (J. chem. Soc. London **1935**. 407—08. März.) LINDENBAUM.

**W. A. Kistiakowski**, *Wilhelm Ostwald (Korrespondierendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.) Nekrolog*. (Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. [russ.: Iswestija Akademii Nauk S. S. R.] **7** [1934. 431—42.] KLEVER.

**A. Bömer** und **A. Juckenack**, *Josef Tillmans †*. Nachruf auf den um die deutsche Lebensmittelchemie hochverdienten Forscher (1876—1935). (Z. Unters. Lebensmittel **69**. 209—11. März 1935.) GROSZFELD.

**Leonard Dobbin**, *Joseph Blacks Inauguraldissertation*. I. Übersetzung der in der Bibliothek der Edinburgher Universität befindlichen latein. Inauguraldissertation BLACKS „De humore acido a cibis orto et magnesia alba“ aus dem Jahre 1754. (J. chem. Educat. **12**. 225—28. Mai 1935. Gavelton, Faladam, Blackshiels.) LESZYNSKI.

**Douglas McKie**, *Daniel Rutherford und die Entdeckung des Stickstoffs*. Die erste Mitt. über den Stickstoff erfolgte im März 1772 durch PRIESTLEY. Im November desselben Jahres veröffentlichte auch DANIEL RUTHERFORD (1749—1819) in seiner Dissertation eigene Beobachtungen über dieses Gas, das er „aer malignus“ nannte. (Sci. Progr. **29**. 650—60. April 1935.) MYLIUS.

**M. H. Klaproth**, *Mineralogische und chemische Geschichte der Fossilien von Cornwall*. I. Übersetzung einer 1786 in den „Schriften Naturforschender Freunde“ erschienenen Arbeit mit Randbemerkungen von A. L. CURTIS u. E. H. DAVISON. (Sands, Clays Minerals **2**. Nr. 2. 7—25. 1934.) R. K. MÜLLER.

**N. Zelinsky**, *D. I. Mendelejew*. Biographie u. Nachruf. (Front Wiss. Technik [russ.: Front Nauki i Techniki] **1934**. Nr. 10/11. 90—92.) KLEVER.

**Otto v. Schiekh**, *Die Lebensarbeit von Robert Koch als Grundlage der Chemotherapie*. Überblick über die Entw. der Chemotherapie mit Metallerivv. (As-, Bi-, Ag-, Hg-



u. J-Verbb.) als Ergebnis der Arbeiten ROBERT KOCHS. (Angew. Chem. 48. 365—67. 22/6. 1935. Berlin.) SCHICKE.

R. Hooykaas, *Chemie und Alchemie*. Vortrag über die Bedeutung der Chemie vor 1800. Die früheren Chemiker unterscheiden sich von denen des 19. Jahrhunderts vor allem dadurch, daß ihre Theorie weniger eine mechan. als eine qualitative ist. Die einzelnen Perioden der Chemie des Mittelalters u. der späteren Zeit, insbesondere die Zeit der Phlogistontheorie u. ihrer Gegner, werden geschildert u. ihre Verdienste auch für die heutige Chemie (BOYLESches Gesetz!) hervorgehoben. (Chem. Weekbl. 32. 250—55. 27/4. 1935.) R. K. MÜLLER.

William H. Barnes, *Chinesischer Einfluß auf die Alchemie des Westens*. (Nature, London 135. 824—25. 18/5. 1935. Montreal, McGill Univ., Dep. of Chem.) LESZYNSKI.

A. Ioffe, *Die Entwicklung der atomistischen Anschauungen im 20. Jahrhundert*. (Front Wiss. Technik [russ.: Front Nauki i Techniki] 1934. Nr. 9. 28—38.) KLEVER.

H. Irving, *Beitrag zur Geschichte der Pharaoschlangen*. (Sci. Progr. 30. 62—66. Juli 1935. Oxford, Old Chem. Dep.) LESZYNSKI.

F. Kaiser, *Aus alter Medizinallwirtschaft und chemischer Volksheilkunde*. Geschichtliches über Heilmittel des Altertums u. Mittelalters u. Betrachtungen über ihre Verwandtschaft mit modernen. (Chemiker-Ztg. 59. 367—69. 4/5. 1935. Berlin-Lichterfelde.) DEGNER.

Paul D. Boone, *Frühe chemische Patente und Monopole in Amerika*. In Connecticut besteht seit 1672 ein Gesetz, wonach Monopole auf Erfindungen erteilt werden können. Vf. zählt einige der darnach erteilten Patente auf chem. Gebiete auf, darunter solche auf die Herst. von Glas, Roheisen, Stahl u. Papier. Ähnliche Patente wurden auch in anderen Staaten Amerikas erteilt. (Ind. Engng. Chem. 27. 641. Juni 1935. Washington, Patentamt.) R. K. MÜLLER.

E. Wagner, *Aus der Geschichte des Mineralwassers*. Histor. Rückblick. Mineralwasseranalysen wurden schon von THURNEYSSER systemat. betrieben. Die erste Darst. eines Mineralsalzes wird von DE DONDIS berichtet. Schon um 1750 wurde künstlich Mineralwasser mit CO<sub>2</sub> hergestellt. (Dtsch. Mineralwasser-Ztg. 39. 517—18. 31/5. 1935. Berlin.) GROSZFELD.

Max Speter, *Ein Knochen-Chlorkalk-Superphosphat des Apothekers und Freisassen-Hofbesitzers Wilhelm Köhler zu Tieschlowitz in Böhmen, Anno 1831*. (Vgl. C. 1934. II. 2161.) Aus der Patentbeschreibung KÖHLERS geht einwandfrei hervor, daß in seinem durch Behandlung von Knochen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Ausgangsmaterial gewonnenen „chem. Düngersalz“ überhaupt kein Superphosphat enthalten war, u. daß KÖHLER die Gewinnung eines Superphosphates gar nicht im Sinne oder angestrebt hatte. (Superphosphate 8. 83—87. Mai 1935. Berlin.) LUTHER.

Th. Roemer, *Entwicklungslinien des Zuckerrübenbaues seit 100 Jahren*. (Zbl. Zuckerind. 43. 427—29. 22/5. 1935.) TAEGENER.

Max Speter, *Das Kürbiszuckerfabrikationsprivilegium Ludwig Hofmanns 1837 bis 1842*. (Vgl. C. 1935. I. 1494.) (Dtsch. Zuckerind. 60. 307. 13/4. 1935.) TAEGENER.

—, *Toilette-Feinseifen vor 80—100 Jahren*. Bericht über Rohstoffe u. Beschreibung der vor ca. 100 Jahren üblichen Arbeitsweise: Vorsieden, Scheidung, Klar- u. Garsieden, Schmelzen u. Ballen der Seife, sowie über eine damals in England gebräuchliche Palmölbleiche. (Seifensieder-Ztg. 62. 444—46. 465—66. 5/6. 1935.) NEU.

Bjarne Johnsen, *Die Zellstoff- und Papierindustrie*. Geschichte der Entw. dieser Industrien in den U. S. A. (Ind. Engng. Chem. 27. 514—18. Mai 1935.) FRIEDEMANN.

Das Buch der Alaune und Salze. (De Aluminibus et salibus [lat. u. dt.]). Ein Grundwerk d. spätlat. Alchemie, hrsg., übers. u. erl. von Julius Ruska. Berlin: Verl. Chemie 1935. (127 S.) gr. 8°. [Ant. u. Arab.] Lw. M. 15.—.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Thomas H. Hazlehurst jr. und Harvey A. Neville, *Neue Modelle alter Moleküle. Ihre Herrichtung und Anwendung im chemischen Unterricht*. Die Atome aller Elemente (mit Ausnahme von H) werden durch Würfel mit abgestumpften Ecken dargestellt (Gleichgewichtsform der Kombination von Oktaeder u. Würfel). Alle Symmetriebeziehungen lassen sich in Übereinstimmung mit den neueren Erkenntnissen besser wiedergeben als mit Kugelmodellen. (J. chem. Educat. 12. 128—32. März 1935. Bethlehem, Pennsylvania, Lehigh Univ.) SKALIKS.



**M. G. Mellon und J. P. Mehlig, Probleme des Unterrichts in quantitativer Analyse.** I. *Analysierte Proben.* Vff. geben einen Überblick über die Anforderungen, die an die Komponenten von Gemischen zur quantitativen Analyse gestellt werden müssen, u. die erforderliche Ausrüstung, einige geeignete Mischungen werden angegeben u. einige Ratschläge für deren Herst. u. die Aufbewahrung der Komponenten mitgeteilt. (J. chem. Educat. 11. 664—67. 1934. Lafayette, Ind., Purdue-Univ.) R. K. MÜ.

**Glenn H. Damon, Verwendung des kolloidalen Kobaltinitroso- $\beta$ -naphthols in einem Unterrichtsversuch.** Versetzt man Lsgg. von  $\text{CoCl}_2$ , die 0,01 mg Co im cem enthalten, tropfenweise mit einer gesätt. Lsg. von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol in Eg., so erhält man rote kolloidale Lsgg., die sich ganz besonders gut zur Demonstration der Eigg. von Kolloiden u. zu ihrem ersten Studium eignen. TYNDALL-Effekt u. BROWNSche Bewegung sind gut ausgeprägt, positive Ladung durch Zusatz von Elektrolyten u. Kolloiden nachweisbar; die Ausflockung folgt bzgl. Menge u. Valenz der fällenden Elektrolyte der SCHULZE-HARDY-Regel. Die Schutzwirkg. von Gelatine ist sehr gut erkennbar. Zur Beschleunigung der Ausfällung bei qualitativen Analysen soll in essigsaurer Lsg. unter Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gearbeitet werden. (J. chem. Educat. 12. 193—95. April 1935. Houghton, Michigan Coll.) HUTH.

**J. A. Krutkow, Über die linearen Probleme der Theorie der Brownschen Bewegung.** II. (I. vgl. C. 1935. I. 997.) (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 3. 215—21. 1934. Leningrad, Univ. u. Akad. d. Wissenschaften.) KLEVER.

**A. J. Dempster, Neue Ionenquellen für die Massenspektroskopie.** (Vgl. C. 1935. I. 2127.) In Verb. mit den Messungen mit einem neuen Massenspektrographen entwickelt Vf. einen neuen Typ einer Ionenquelle, bei der positiv geladene Atome durch Lichtbögen zwischen festen Elektroden im Hochvakuum erzeugt werden. Zur Steigerung der Intensität der Ionenquellen wurden verschiedene Formen der Vakuumbögen ausprobiert. Eine große Ionenhäufigkeit wurde aus folgenden Elementen erhalten: Pt, Au, W, Sn, Cu, Ni, Fe, Al, C, Be u. Li. Die Ionen werden nach der THOMSONschen Parabelmethode analysiert, nachdem sie durch etwa 20000 V beschleunigt wurden. In den meisten Fällen traten mehrfach geladene Ionen auf; so z. B. bei Pt bis zu 5 Ladungen, bei Au bis zu 4 Ladungen. (Nature, London 135. 542. 6/4. 1935. University of Chicago.) G. SCHMIDT.

**S. E. Frisch und W. P. Tschernjajew, Über eine Methode zur Anreicherung des Wasserstoffs mit dem schweren Isotop.** Die beschriebene Methode beruht auf einer Kombination der Elektrolyse mit nachfolgender Diffusion durch erhitztes Pd. Mit der beschriebenen App. wurden 2 l W. bis auf 10 cem zers., wobei sich im W. etwa ein  $\text{D}_2$ -Geh. von 1,2% ergab. Die weitere Zers. des W. erfolgte in einem kleineren Gefäß unter Anwendung von Pt-Elektroden u. zwar bis auf 0,5 cem, mit einem  $\text{D}_2$ -Geh. von 3%. Dieses „schwere W.“ wurde darauf mit metall. Na zers., wobei ein trocknes Gemisch von  $\text{H}_2$  u.  $\text{D}_2$  erhalten wurde. Nach der nachfolgenden Diffusion durch ein erhitztes Pd-Röhrchen stieg der  $\text{D}_2$ -Geh. auf 5%. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 3. 245—48. 1934. Leningrad, Staatl. Opt. Inst. Abt. für Spektroskopie.) KLEVER.

**E. Newton Harvey, Biologische Wirkungen schweren Wassers. Schweres W.** (85 bis 95%  $^{18}\text{O}$ ) ist ohne Einfluß auf die Luminescenz von Cypridina u. Vibrio phosphorescens, dagegen schwächt es die Luminescenz einer Seewassersart ab. Das Wachstum der lumineszierenden Bakterien wird durch schweres W. verlangsamt. Protozoen (Paramacium, Amoeba dubia) u. Rädertierchen (Monostyla bulba, Philodina roseola) werden getötet. Bakterien bleiben dagegen am Leben. Die Schädigung von Euglena gracilis u. proxima läßt sich durch Austausch n. W. wieder aufheben. Die Protoplasma-bewegungen von Elodeazellen werden nur allmählich gehemmt. Das Eindringen schweren W. in Elodeazellen unterscheidet sich nicht von dem n. W. (Biol. Bull. 66. 91—96. 1934. Princeton Univ., Physiol. Lab.) MAHN.

**G. H. Dieke und R. W. Blue, Die Fulcherbanden von HD und  $\text{D}_2$ .** Ausführliche Arbeit zu der früher (C. 1934. II. 5) ref. kurzen Mitteilung. Ein in der früheren Tabelle der Bandenkonstanten enthaltener numer. Fehler (Vernachlässigung des Gliedes mit  $A^2$ ) wird beseitigt. (Physic. Rev. [2] 47. 261—72. 15/2. 1935. JOHNS HOPKINS-Univ. Phys. Labor.) ZEISE.

**A. Keith Brewer, Das Häufigkeitsverhältnis der Isotopen des Lithiums.** (Vgl. C. 1935. I. 3883.) Vf. führt eine neue Best. des Häufigkeitsverhältnisses der Isotopen des Li mit einem neuen Massenspektrographen, der bei einem Druck von  $3 \cdot 10^{-6}$  mm



arbeitet, durch. Die Li-Quelle befand sich auf einem Pt-Tisch von 2 mm Durchmesser. Die Ergebnisse wurden mit 2 verschiedenen Proben von Li-Al-Silicaten unter völlig verschiedenen Bedingungen in bezug auf Temp., Schichtdicke u. Erhitzungsperiode erhalten. Für das Häufigkeitsverhältnis von  $\text{Li}^7$ :  $\text{Li}^6$  wurde ein mittlerer Wert von  $11,60 \pm 0,06$  gefunden, der höher ist als der nach opt. Methoden erhaltene Wert. Bei einer Versuchsreihe wurde der Einfluß der Erhitzung der Li-Quelle auf das Häufigkeitsverhältnis untersucht. (Physic. Rev. [2] 47. 571—72. 1/4. 1935. Washington, U. S. Department of Agriculture.) G. SCHMIDT.

**E. Moles und J. Sancho, Neue Revision der Masse des Normalliters von Ammoniak. Atomgewicht des Stickstoffs.** Bei der Neubest. der Normallitermasse  $L$  des  $\text{NH}_3$  mit einem 8 Liter fassenden Volumeter werden dieses, das Barometer u. die Verb.-Teile während der Messung auf  $0^\circ$  gehalten. Es werden folgende Werte gefunden:  $L_{700} = 0,77142 \pm 0,00003$ ,  $L_{700/380} = 0,76562 \pm 0,00005$ ,  $L_{\text{lim}} = 0,75982 \pm 0,00005$ . Die Mol.-M. des  $\text{NH}_3$  errechnet sich daraus zu  $M = 17,031_2 \pm 0,001$ , die At.-M. des N zu  $M = 14,008 \pm 0,001$  in Übereinstimmung mit den chem. Befunden u. der Berechnung von ASTON aus den Isotopen MM. von  $\text{N}_{14}$  u.  $\text{N}_{15}$  mit dem Verhältnis  $\text{N}_{14}:\text{N}_{15} = 330:1$ . — Die angewandte Apparatur u. Meßmethode wird eingehend beschrieben. — Die Einwände von DIETRICHSON, ORLEMAN u. RUBIN (C. 1933. I. 1594) u. von BIRGE u. JENKINS (C. 1934. II. 6) gegen die Anwendbarkeit der Methode werden widerlegt: da der Wert  $R = 22,414$  mit genügender Genauigkeit bekannt ist, genügt die Extrapolation von  $L_0$  für  $p = 0$  den Anforderungen der Genauigkeit. (An. Soc. españ. Fisica Quim. 32. 931—53. 1934. Madrid, Nat. Inst. f. Physik u. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**E. Moles und M. T. Salazar, Die Beziehung der Normaldichten von CO und  $\text{O}_2$ . Atomgewichte des Kohlenstoffs und des Stickstoffs.** Mit einer neuen Technik, die eine Genauigkeit von  $10^{-5}$  ermöglicht, wird eine Neubest. der Normallitermasse des CO vorgenommen, die folgende Werte ergibt:  $L_{700} = 1,25001 \pm 0,00001$ ,  $L_{700/380} = 1,24975 \pm 0,00001$ ,  $L_{\text{lim}} = 1,24950$ . Bei Messungen mit  $\text{O}_2$  werden folgende Werte erhalten:  $L_{700} = 1,42895_3 \pm 0,00001$ ,  $L_{700/380} = 1,42831_2 \pm 0,00001$ ,  $L_{\text{lim}} = 1,42767$ . Die Multiplikation des Verhältnisses  $L_{\text{lim CO}}/L_{\text{lim O}_2} = 0,875203$  mit dem Mol.-Gew. des  $\text{O}_2$  32 ergibt für das Mol.-Gew. des CO unmittelbar den Wert  $28,006_5 \pm 0,0003$ , also für das At.-Gew. des C:  $12,006_5 \pm 0,0003$ , während sich aus dem Isotopenverhältnis  $\text{C}_{12}:\text{C}_{13} = 140:1$  nach ASTON ergibt:  $C = 12,008 \pm 0,0005$ . Der von WOODHEAD u. WHYTLAW-GRAY (C. 1933. II. 3552) u. von CAWOOD u. PATTERSON (C. 1933. II. 2653) abgeleitete höhere Wert 12,011, der ein Isotopenverhältnis  $\text{C}_{12}:\text{C}_{13} = 100:1$  fordern würde, kann demnach nicht aufrechterhalten werden. — Die Unters. des Normalliters von  $\text{N}_2$  ergibt  $L_{700} = 1,24049 \pm 0,00001$ , einen Wert, den schon MOLES u. CLAVERA (C. 1928. I. 172) gefunden hatten,  $L_{700/380} = 1,25022 \pm 0,00002$ , daraus  $L_{\text{lim}} = 1,24995$ , Mol.-Gew. des  $\text{N}_2$  28,0165, also At.-Gew. des N =  $14,0083 \pm 0,0002$ . — Für das n. Mol.-Vol. ergibt sich aus den gefundenen Daten  $22,4142 \pm 0,00002$ , für  $1 + \lambda$  bei  $\text{O}_2$   $1,00090 \pm 0,00002$ , bei CO  $1,00040 \pm 0,00002$ , bei  $\text{N}_2$   $1,00043 \pm 0,00002$ ; diese Werte wurden aber bei der Berechnung der Mol.-Gew. hier noch nicht benutzt. (An. Soc. españ. Fisica Quim. 32. 954—78. 1934. Madrid, Nat. Inst. f. Physik u. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**U. Dehlinger, Der Übergang von metallischer zu heteropolarer Bindung.** Nach ZINTL u. Mitarbeiter (vgl. C. 1933. II. 1146) bildet sich bei Metallegierungen nur dann eine Verb. mit nichtmetall. Gittertyp (Flußspat-, Steinsalz-, Nickelselenid-, Zinkblendegitter), wenn eine Anionen bildende Komponente mit höchstens 4-facher Wertigkeit vorhanden ist, andernfalls tritt die sich bildende Legierung immer mit typ. Metallgitter auf. Die metall. Verb.  $\text{AuAl}_2$ , die mit Flußspatstruktur kristallisiert, scheint dieser Regel zu widersprechen (vgl. WEST u. PETERSON, C. 1934. II. 1264). Sie wird aber erfüllt, wenn man annimmt, daß hier nicht das einzelne Al-Atom, sondern der Komplex  $\text{Al}_2$ , dem in der Tat nur 2 Elektronen zur Bldg. einer abgeschlossenen Schale fehlen, als Anionen bildende Komponente wirkt. Dieser Komplex kommt in den Strukturen von  $\text{Mg}_{11}\text{Al}_{12}$  u.  $\text{CuAl}_2$  geometr. deutlich zum Ausdruck. Es wird nun von Vf. gezeigt, daß in diesen Strukturen eine teilweise heteropolare Ladungsverteilung anzunehmen ist. In der höhersymm. Struktur des  $\text{AuAl}_2$  ist allerdings der Komplex geometr. nicht zu bemerken, die Möglichkeit zur Bldg. einer abgeschlossenen Schale ist aber auch hier für die Bindung der Al-Atome untereinander entscheidend, u. das Gitter der Al-Atome ist gegenüber den Au-Atomen als einfach negativ geladen anzusehen. Die erwähnte Flußspatstruktur des  $\text{AuAl}_2$  enthält keine ausgebildeten Al-Paare, sondern es bilden die Al-Atome untereinander ein einfach kub. Gitter, in



dessen Lücken dann die Au-Atome eingelagert sind. Aus der homöopolaren Bindung innerhalb der Paare ist hier eine metall. Bindung aller Al-Atome miteinander geworden. Wie das experimentelle Material aber zeigt, wird auch eine metall. Bindung besonders fest, wenn gerade 2 Metallatome miteinander eine abgeschlossene Elektronenschale bilden können (Alkalimetalle, Wolfram, Molybdän). Somit wird die Stabilität der  $\text{AuAl}_2$ -Fluorapatstruktur dadurch zustande kommen, daß sich aus den Al-Atomen ein metall. Gitter bildet, dessen Bindungsfestigkeit durch Aufnahme eines Elektrons pro Atom erhöht wird. Gleichzeitig entstehen dadurch heteropolare Kräfte zwischen dem negativen Metallgitter u. den eingelagerten Au-Atomen, die je 2 Elektronen pro Atom verloren haben. Es entsteht also ein Elektronengas, zu dem jedes Al-Atom 3, jedes Au-Atom 2 Elektronen beiträgt. Dieses Elektronengas ist aber nicht so über das Gitter verteilt, daß in der Nähe jedes Atoms die Gesamtladung gleich Null ist, wie es einer vollkommen metall. Ladungsverteilung entsprechen würde, sondern es ist von den Au-Atomen weg u. zu den Al-Atomen hingezogen. Offensichtlich läßt sich so ein kontinuierlicher Übergang zwischen der vollkommen metall. gleichmäßigen u. der vollkommen heteropolaren Ladungsverteilung herstellen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41. 344—46. Juni 1935. Stuttgart, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Metallforschung.) E. HOFMANN.

**R. C. Menzies**, *Gerade und ungerade Koordinationszahlen*. An einer Reihe von organ. Verbb. von Pb, Tl, Pt, Au, Hg (Herst. vgl. C. 1928. I. 2372. II. 537. 1933. I. 1604. 2531. II. 3830) wird nachgewiesen, daß das Zentralatom die Tendenz hat, mit Valenz- u. Koordinationselektronen nach SIDGWICK eine Edelgasstruktur aufzubauen, daß ferner beständige Verbb. eher bei geraden als bei ungeraden Koordinationszahlen zu erwarten sind. Dies erklärt auch das doppelte u. vierfache Mol.-Gew. in Benzollsgg. (SIDGWICK u. SUTTON, C. 1930. II. 1071) u. die Stabilität von Ionen. Nach diesen Regeln wird Triäthylbleiacetylacetonat mit der Koordinationszahl 5 nicht existieren, es gelingt aber, das den Bedingungen entsprechende Bleiacetylacetonat herzustellen: Granuliertes Blei wird mit Acetylaceton in wasserfreiem Toluol 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, beim Abkühlen scheiden sich gut ausgeprägte Krystalle aus. Die Substanz hydrolysiert leicht, ist in A. l. (J. chem. Soc. London 1934. 1755—58. Nov. Bristol, Univ.) HUTH.

**M. Magat**, *Eine Änderung der Eigenschaften des Wassers in der Gegend von 40°*. Die Ramanlinien von  $\text{H}_2\text{O}$  bei 500—700  $\text{cm}^{-1}$ , die zwischenmolekularen Schwingungen zugeschrieben werden (C. 1934. II. 3907), verschwinden bei etwa 40° C. Vf. vermutet dort einen Phasenübergang zweiter oder dritter Ordnung nach LAUE u. JUSTI (vgl. C. 1935. I. 347). Bei dieser Temp. zeigen sich weitere Unregelmäßigkeiten bei der Unters. der Kompressibilität, der Änderung des Brechungsindex mit der Temp., der 2. Ableitung der Viscosität nach der Temp. u. der spezif. Wärme  $c_p$  u.  $c_v$ . Auch die Löslichkeiten von  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , von Ä. u.  $\text{Br}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  zeigen Besonderheiten, ebenso die Beugung von Röntgenstrahlung. Vf. vermutet, daß diese Erscheinung durch den Übergang einer Schwingung in eine Rotation verursacht wird. (J. Physique Radium [7] 6. 179—81. April 1935. Collège de France, Lab. d. Phys. exp.) HUTH.

**Howard S. Roberts**, *Polymorphismus in festen Lösungen von FeS-S*. I. Mitt. *Thermische Untersuchung*. In dem System FeS-S erstreckt sich die Reihe der festen Lsgg., die die Mineralien Troilit u. Pyrrhotit einschließen, von der Verb. FeS bis zu einer FeS-S-Phase der ungefähren Zus.  $\text{FeS}_{1,14}$  bei 300°. Therm. Unterss. u. Analysen der synthet. hergestellten festen Lsgg. ergeben, daß diese festen Lsgg. im Temp.-Intervall Zimmertemp. bis 575° wahrscheinlich in 6 verschiedenen Formen existieren. Jedoch schränkt Vf. dies Ergebnis insofern ein, daß er sagt, daß therm. Daten allein unzulänglich sind, um entscheiden zu können, ob wirklich 6 verschiedene polymorphe Formen vorkommen oder ob nicht einige der aufgefundenen „Formen“ in Wirklichkeit nur Gemische aus 2 verschiedenen festen Phasen darstellen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Eine sich sehr schnell vollziehende, reversible Umwandlung findet bei allen Zuss. zwischen 315 u. 318° statt. Es ist weiter sicher, daß die gerade oberhalb 318° stabile Phase  $b$  von der bei 550—575° synthetisierten Phase  $a$  verschieden ist. In der Verb. FeS, die als  $c$ -Form dicht unterhalb 315° existiert, vollzieht sich eine reversible Umwandlung zwischen 144 u. 139°. Es entsteht hierbei eine neue Form  $d$ , die dann herunter bis Zimmertemp. stabil zu sein scheint. Mit anwachsendem S-Geh. wird die jeweilige Umwandlungstemp. erniedrigt, u. die Umwandlung selbst vollzieht sich nur sehr langsam. Vom reinen FeS bis zu einer Verb. der ungefähren Zus.  $\text{FeS}_{1,05}$  vollzieht sich die Umwandlung direkt von der  $d$ -Form zu der  $c$ -Form. Bei  $\text{FeS}_{1,05}$



tritt eine intermediäre Form  $e$  auf, u. um ungefähr  $\text{FeS}_{1.07}$  vollzieht sich die Umwandlung zwischen einer Form  $d$  u. einer ebenfalls intermediär sich bildenden Form  $f$ . Die Temp. für die Umwandlung  $c \rightleftharpoons e$  u.  $e \rightleftharpoons f$  steigen an mit zunehmendem S-Geh. Sie erreichen einen Grenzwert für die festen Lsgg. wenige Grade unterhalb des Umwandlungspunktes  $b \rightleftharpoons c$ . (J. Amer. chem. Soc. 57. 1034—38. 7/6. 1935. Washington, D. C., Carnegie Inst., Chem. Lab.)

E. HOFFMANN.

**C. W. Mason und W. D. Forgeng**, *Einfluß von Wismut als eine Verunreinigung auf das Gefüge und die allotrope Umwandlung von Zinn*. Der Grenzgeh. an Bi (0,0035 u. darüber), bei dem die Umwandlung von weißem in graues Sn unterbleibt, wird festgelegt; das dazu gehörige Gefüge u. die von dem Vf. verwendete Elektrolytmethode zur Herst. reinen Sn werden beschrieben (C. 1931. II. 1547). (Metals and Alloys 6. Nr. 4. 87—90. April 1935.)

JUNGER.

**W. L. Bragg und E. J. Williams**, *Der Einfluß der Wärmebewegung auf die Atomanordnung in Legierungen*. Eine Legierungsphase ist charakterisiert: 1. durch die Anordnung der Lagepunkte der Atome im Raum, unabhängig von der Natur der Atome, 2. durch die Verteilung der verschiedenen Atomarten auf diese Lagepunkte. Während die Anordnung der Lagepunkte der Atome für jede Phase eines Legierungssystems charakterist. ist u. sich beim Übergang zu einer anderen Phase grundlegend u. plötzlich ändert, kann die Verteilung der Atomarten auf die Lagepunkte innerhalb einer einzelnen Phase kontinuierlich variieren. In vorliegender Arbeit wird der Einfluß der therm. Bedingungen (Wärmebehandlung usw.) auf diese Verteilung theoret. untersucht. — Zunächst werden die Gleichgewichtszustände einer Legierung diskutiert, u. der Grad der Ordnung einer Struktur als Funktion der Temp. wird berechnet. Die geordnete Struktur besitzt wohl eine geringere potentielle Energie als die ungeordnete Struktur, doch wird die letztere durch die Wärmebewegung begünstigt. Es wird gezeigt, daß oberhalb einer gewissen krit. Temp. die Struktur völlig ungeordnet ist. Mit sinkender Temp. setzt bei der krit. Temp. plötzlich der geordnete Zustand ein; die Ordnung nimmt dann zunächst rasch zu, wird aber erst beim absol. Nullpunkt vollständig. — Der von der Theorie geforderte plötzliche Beginn des geordneten Zustandes macht sich auf den Kurven der Temperaturabhängigkeit des elektr. Widerstandes, der Gitterkonstanten u. der spezif. Wärmen als scharfe Krümmung bemerkbar. Diese Krümmungen täuschen Phasenänderungen vor (Beispiele:  $\beta$ -Messing, Au-Cu- u. Fe-Al-Legierungen). — Im 2. Teil der Arbeit wird die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung einer nicht im Gleichgewicht befindlichen Phase diskutiert. Es wird ein allgemeines Gesetz für die Temp.-Abhängigkeit dieser Geschwindigkeit angegeben, das Voraussagen über die Wrkgg. des Abschreckens u. der Wärmebehandlung zu machen erlaubt. Die Geschwindigkeit hängt von der Größe der „Aktivierungsenergie“ ab, die zum Überschreiten einer Potentialschwelle für den Ortswechsel zweier Atome erforderlich ist. — Legierungen sind Systeme mit dynam. Gleichgewicht. Dies trifft allgemein zu, obwohl bei gewöhnlicher Temp. Ortswechsel der Atome selten ist. Denn jede Legierung hat bei ihrer Entstehung eine Temp. passiert, die für den Platzwechsel der Atome u. die Ausbildung des dynam. Gleichgewichts hoch genug war, u. hat bei dieser Temp. ihren Charakter erhalten. Um die bei gewöhnlicher Temp. vorhandene Atomanordnung zu verstehen, muß man auf das dynam. Gleichgewicht bei höherer Temp. zurückgehen. Die Maxima u. Minima physikal. Eig. bei bestimmten Atomverhältnissen (z. B.  $\text{Fe}_3\text{Al}$  u.  $\text{AuCu}_3$ ) sind statist. bedingt u. besagen nichts über die Existenz entsprechender Verbb. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 145. 699—730. 1934. Manchester, Univ.)

SKALIKS.

**U. Dehlinger**, *Über die Existenz einer Umwandlung von genau zweiter Ordnung*. Nach einer früheren Rechnung (C. 1935. I. 6) kann man bei der Umwandlung einer regelmäßigen in eine regellose Atomverteilung in metall. Mischkristallen durch Änderung eines u. a. vom Druck abhängenden Parameters, der die Kopplung zwischen Gitteränderung u. Atomverteilung darstellt, einen kontinuierlichen Übergang von einer gewöhnlichen Umwandlung 1. Ordnung über einen krit. Punkt, der eine Umwandlung von  $(1/n + 1)$ -ter Ordnung darstellt ( $n > 1$ ), in eine Umwandlung von genau 2. Ordnung herstellen. Erst in einem Grenzfall wird die Umwandlung von 3. Ordnung. Der Unterschied gegenüber der Umwandlung fl.-gasförmig wird diskutiert, die nach EUCKEN oberhalb des krit. Punktes von 3. Ordnung ist. Auch die ähnlichen Rechnungen von BRAGG u. WILLIAMS (vorst. Ref.) u. von BORELIUS (C. 1934. II. 3352) ergeben die Möglichkeit einer Umwandlung 2. Ordnung, die bei  $\text{Fe}_3\text{Al}$  wahrscheinlich auch experimentell realisiert ist. Die Erklärung der Umwandlungshysterese wird besprochen.



(Z. physik. Chem. Abt. B. 28. 112—18. Febr. 1935. Stuttgart, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Metallforsch.) SKALIKS.

**R. H. Fowler**, *Eine Theorie der Molekülrotation in festen Stoffen und der Dielektrizitätskonstante von festen Stoffen und Flüssigkeiten*. Vf. entwickelt in Anlehnung an die BRAGG-WILLIAMSSche Theorie der metall. Legierungen (vorvorst. Ref.) unter Zugrundelegung einer einfachen Modellvorstellung eine Theorie der Molekülrotation in Fll. u. festen Stoffen, die den Übergang der nichtrotierenden in die rotierende Form in festen Stoffen zu berechnen erlaubt. Mit Hilfe dieser Theorie können die Änderungen der spezif. Wärme u. des Energieinhalts im Übergangsgebiet für eine Reihe fester Stoffe (Halogenwasserstoffe, Ammonchlorid u. -nitrat) u. die Änderung der DE. von polaren Fll. (W., Nitrobenzol, Methanol, Ameisensäure, Amylalkohol) u. von Rochellsalz in befriedigender Übereinstimmung mit den beobachteten Werten berechnet werden. Über Einzelheiten der Ableitung u. Berechnungsweise vgl. das Original. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 149. 1—28. 1/3. 1935.) THEILACKER.

**T. Alty und A. R. Clark**, *Die Natur der Diffusion von Quecksilber in Zinn*. Die Unters. der Diffusion des Hg in Sn ergibt, daß diese aus einer rasch verlaufenden Oberflächendiffusion u. einer viel langsameren räumlichen Diffusion besteht. Die Beschaffenheit der Oberfläche ist von Einfluß; bei unpolierten Proben ist die Diffusion am langsamsten, bei polierten am raschesten. Ferner wird der Einfluß von verschiedenen äußeren Medien (Luft, W., Paraffin) auf die Diffusionsgeschwindigkeit untersucht. Ferner wird die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Temp. im Bereich zwischen 2 u. 93° ermittelt. Die Aktivierungsenergie der beweglichen Hg-Atome auf einer Sn-Oberfläche beträgt in Luft 1920 cal pro g-Atom, in Paraffin 2093 cal pro g-Atom. Die Diffusion des Hg auf einer Sn-Amalgamfläche mit 8 Atom-% Hg weist einen negativen Temp.-Koeff. auf. (Trans. Faraday Soc. 31. 648—59. April 1935. Saskatchewan, Canada, Univ.) GLAUNER.

**E. Zintl und A. Schneider**, *Konstitution der Lithium-Cadmiumlegierungen*. 13. Mitt. über Metalle und Legierungen. (12. vgl. C. 1933. II. 1146.) Die 4 intermediären Krystallarten  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma$  u.  $\gamma'$ , die in dem von GRUBE, VOSZKÜHLER u. VOGT (C. 1933. I. 559) für das System Li-Cd aufgestellten Zustandsdiagramm auftreten, werden röntgenograph. bestätigt. Eine Legierung mit nur 0,9 Atom-% Li zeigt noch ausschließlich das Cd-Gitter, das der hexagonal dichtesten Kugelpackung ähnlich ist, jedoch statt des idealen Achsenverhältnisses  $c/a = 1,63$  ein solches von  $c/a = 1,89$  aufweist. Mit steigendem Li-Geh. treten die Interferenzen des Cd-Gitters immer mehr zurück. Zwischen 23 u. 28 Atom-% sind nur noch die Linien der  $\beta'$ -Phase zu erkennen. Demnach liegt das Homogenitätsgebiet dieser Phase bei 25 Atom-% Li. Damit ist die von GRUBE angegebene Formel  $\text{LiCd}_3$  bestätigt.  $\beta'$  zeigt hexagonal dichteste Kugelpackung mit statist. Atomverteilung ( $a = 3,083 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,889 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,586$ , experimentelle D. bei 23,1 Atom-% Li 7,50, 2 Atome pro Elementarzelle). Die  $\gamma$ -Phase ( $\text{LiCd}$ ), deren Interferenzen von 49 bis über 60 Atom-% Li beobachtet werden, hat eine kub. raumzentrierte Struktur vom NaTi-Typus ( $a = 6,687 \text{ \AA}$ , 16 Atome pro Zelle). Die  $\gamma'$ -Phase ( $\text{Li}_2\text{Cd}$ ) besitzt ein kub. flächenzentriertes Gitter ( $a = 4,250 \text{ \AA}$ ) mit statist. Atomverteilung (experimentell bestimmte D. bei 76,5 Atom-% Li 2,79, 4 Atome pro Zelle). Die von GRUBE bei höheren Temp. nachgewiesene  $\beta$ -Phase konnte wegen der sich einstellenden experimentellen Schwierigkeiten in reiner Form röntgenograph. nicht aufgenommen werden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41. 294—97. Mai 1935. Darmstadt, Inst. f. anorgan. u. physikal. Chemie d. Techn. Hochsch.) GLAUNER.

**E. Zintl und G. Brauer**, *Konstitution der Lithium-Wismutlegierungen*. 14. Mitt. über Metalle und Legierungen. (13. vgl. vorst. Ref.) Li-Bi-Legierungen mit 7,5, 24,3, 48,6, 63,1, 72,4, 76,2, 78,0 u. 82,3 Atom-% Li, die aus reinem Bi u. 99%ig. Li in zugschweißten Fe-Tiegeln unter Ar erschmolzen u. langsam abgekühlt worden waren, werden röntgenograph. untersucht. Die Pulveraufnahmen ergeben in Übereinstimmung mit den thermoanalyt. u. konduktometr. Unterss. von GRUBE, VOSZKÜHLER u. SCHLECHT (C. 1934. II. 1033) 2 bei gewöhnlicher Temp. stabile intermediäre Phasen:  $\alpha$ -LiBi mit tetragonaler Struktur ( $a = 3,361 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,247 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,264$ , experimentell bestimmte D. bei 48,6% Li 7,39, ein Bi- u. ein Li-Atom in der Elementarzelle) u.  $\text{Li}_2\text{Bi}$  mit kub. flächenzentriertem Gitter ( $a = 6,708 \text{ \AA}$ , 4 Bi- u. 12 Li-Atome pro Zelle, berechnete D. 5,03, experimentell bestimmte D. bei 76,2 Atom-% Li 4,98). Über den Zusammenhang von Struktur u. Atombau bei Legierungen werden Betrachtungen angestellt. Einzelheiten vgl. Original. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41. 297



bis 303. Mai 1935. Darmstadt, Inst. f. anorgan. u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.)

GLAUNER.

**Ch. Degard**, *Zusammensetzung und Struktur von Silber-Calciumlegierungen*. Eine Reihe von *Ca-Ag-Legierungen* verschiedener Zus. wurden durch Zusammenschmelzen der reinen Komponenten in evakuierten Quarzröhren dargestellt u. nach dem Pulververf. mit Cu-K-Strahlung untersucht. In dem System wurden zwei Verbb. nachgewiesen, eine kub. flächenzentrierte von der Zus. AgCa mit  $a = 9,07 \text{ \AA}$  u. eine tetragonale mit dem Achsenverhältnis  $c/a = 0,88$  u. der Zus. Ag<sub>3</sub>Ca. AgCa hat demnach nicht das nach der HUME-ROTHERYSchen Regel zu erwartende innenzentrierte Gitter. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **90**. 399—407. Mai 1935. Lüttich, Univ., Inst. f. Mineralchem.) GOTTF.

**Friedrich Weibke und Hans Eggers**, *Das Zustandsdiagramm des Systems Silber-Indium*. Mit Hilfe von therm., mkr. u. röntgenograph. Unters. wird das Zustandsdiagramm des Systems Ag-In ermittelt. Als Ausgangsmaterial diente In vom Reinheitsgrad 99,99%, sowie Fein-Ag. Ag nimmt bei 693° 19,8 Atom-%, bei Zimmertemp. 19,4 Atom-% In in fester Lsg. auf ( $\alpha$ -Phase), wobei das In-Gitter etwas aufgeweitet wird u. die Gitterkonstanten im Gebiete der ungesätt. Mischkristalle dem In-Geh. proportional sind. Oberhalb 660 bzw. 667° ist die  $\beta$ -Phase mit etwa 25 Atom-% In (entsprechend Ag<sub>3</sub>In) beständig. Die  $\gamma$ -Phase, deren Struktur sich von der  $\delta$ -Phase nicht zu unterscheiden scheint, entsteht durch Umwandlung aus der  $\beta$ -Phase bzw. durch peritekt. Umsetzung aus  $\beta$ -Kristallen u. Schmelze. Die  $\delta$ -Phase, die sich bei Zimmertemp. von 26,8—33,1 Atom-% In erstreckt, zeigt die bereits von V. M. GOLDSCHMIDT (C. 1927. II. 2; 1928. I. 2772) nachgewiesene hexagonale Kugelpackung; der Verlauf der Gitterkonstanten  $a$  u.  $c$  bei sich ändernder In-Konz. wird untersucht, wobei die von V. M. GOLDSCHMIDT für einen Geh. von 25 Atom-% In ermittelten Werte ausgezeichnet bestätigt werden. Die röntgenograph. nachgewiesene  $\varepsilon$ -Phase, deren Homogenitätsbereich bei 33,1—33,5 Atom-% In liegt, entsteht aus den  $\gamma$ -Mischkristallen durch Umwandlung u. durch peritekt. Rk. aus  $\gamma$  u. Schmelze. Die röntgenograph. u. mkr. nachgewiesene  $\varphi$ -Phase existiert wahrscheinlich nur als schmales Zustandsfeld in der Nähe von 75 Atom-% In (Formel AgIn<sub>3</sub>) u. entsteht bei 166° durch peritekt. Rk. aus  $\varepsilon$ -Mischkristallen u. Schmelze. In bildet mit AgIn<sub>3</sub> bei 141° u. 97,0 Atom-% In ein Eutektikum. — Angaben über Härte, Bearbeitbarkeit u. Farbe der Ag-In-Legierungen werden gemacht. — Auf die Übereinstimmung der Unters. mit dem Befund von FREVEL u. OTT (C. 1935. I. 3250) wird hingewiesen. (Z. anorg. allg. Chem. **222**. 145—60. 8/3. 1935. Hannover, Inst. für anorg. Chemie der Techn. Hochsch.)

GLAUNER.

**Fritz Schoszberger**, *Das Kupferamalgam CuHg mit der Struktur des  $\gamma$ -Messings*. CuHg wurde nach zwei neuen Methoden hergestellt: 1. Red. einer Kupfersulfatlsg. mit Na-Amalgam u. Abpressen des Prod. durch Rohleder unter etwa 10000 kg/qcm, 2. Züchtung von CuHg-Kristallen durch Abscheidung von Hg aus seiner Lsg. bei Ggw. von Kupfernitratlsg. Zu diesem Zweck wurden in eine gesätt. Lsg. von Kupfernitrat, die mit ein wenig Hg-Nitratlsg. versetzt war, entfettete Cu-Drähte gehängt. Jede Woche wurde etwas frische Hg-Nitratlsg. zugefügt. Kub. Kristalle, die hauptsächlich das Rhombendodekaeder zeigen. Zu Vergleichszwecken wurden noch dargestellt Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> u. Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>. D. CuHg 13,100. Pulveraufnahme mit MgO als Vergleichssubstanz mit Cu K $\alpha$ -Strahlung ergab  $a = 9,406 \pm 0,004 \text{ \AA}$ . Das Gitter ist innenzentriert u. enthält 52 Atome. Die Kristalle haben  $\gamma$ -Struktur, doch gelang es nicht, die Cu- u. Hg-Atome in ähnlicher Weise im Gitter einzuordnen wie in  $\gamma$ -Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>. (Z. physik. Chem. Abt. B. **29**. 65—78. Juni 1935. Göttingen, Mineralog. Inst., Univ.) GOTTFRIED.

**E. B. Thomas und Lyman J. Wood**, *Eine Untersuchung über einige Reaktionen zwischen trockenen anorganischen Salzen*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1934. II. 1085.) Die doppelte Umsetzung von 18 Systemen, die aus den Chloriden, Bromiden u. Jodiden von Na, K, Rb u. Cs bestehen, werden im trockenen Zustand untersucht. Die Verss. gehen folgendermaßen vor sich: Die Gemische werden durch inniges Verreiben möglichst gleichmäßig hergestellt, dann einige Zeit gerade über dem F. der Mischung erhitzt u. abgekühlt. Mit Hilfe von Röntgenaufnahmen wird dann bestimmt, wie weit die Rk. vor sich gegangen ist, ob sich Mischkristalle oder feste Lsgg. gebildet haben oder ob die Substanzen gänzlich ohne Einw. aufeinander geblieben sind. Die untersuchten Systeme: 1. NaCl/KBr u. NaBr/KCl, 2. NaCl/RbBr u. NaBr/RbCl, 3. NaCl/CsBr u. NaBr/CsCl, 4. NaCl/KJ u. NaJ/KCl, 5. NaCl/RbJ u. NaJ/RbCl, 6. NaCl/CsJ u. NaJ/CsCl, 7. NaBr/KJ u. NaJ/KBr, 8. NaBr/RbJ u. NaJ/RbBr, 9. NaBr/CsJ u.



NaJ/CsBr, 10. KCl/RbBr u. KBr/RbCl, 11. KCl/CsBr u. KBr/CsCl, 12. KCl/RbJ u. KJ/RbCl, 13. KCl/CsJ u. KJ/CsCl, 14. KBr/RbJ u. KJ/RbBr, 15. KBr/CsJ u. KJ/CsBr, 16. RbCl/CsBr u. RbBr/CsCl, 17. RbCl/CsJ u. RbJ/CsCl u. 18. RbBr/CsJ u. RbJ/CsBr. Mit Ausnahme der Systeme 10, 14 u. 16 geht in allen Fällen die Rk. als eine Umsetzung unter Verminderung der mittleren Würfelmantellänge (berechnet aus der Addition der einzelnen Würfelmantellängen jedes Rk.-Teilnehmers) vor sich. Gleichzeitig ist für jedes der 15 Systeme (ausgenommen sind wieder die gleichen Systeme 10, 14 u. 16) die algebraische Summe der Bldg.-Wärmen immer eine positive Größe. In allen Fällen besitzt nur ein stabiles Paar von Substanzteilnehmern den höchsten F. der 4 Komponenten. Stabile Phasen bestehen immer, wenn sich das schwerere Kation u. das schwerere Anion einerseits, das leichtere Kation mit dem leichteren Anion andererseits verbinden kann. In den Fällen, in denen die Mantellänge der Verbb. mit einem Mischungsverhältnis 50/50 gleich dem Mittel aus den einzelnen Mantellängen ist, u. zwar ganz gleich, von welcher Seite der Gleichgewichtsbeziehung die Verss. angesetzt werden, können die Ergebnisse der Röntgenstrahlenanalysen unter Zugrundelegung des VEGARDSCHEN Gesetzes dadurch erklärt werden, daß sich eine homogene feste Lsg. der 4 einzelnen Komponenten bildet. Im Falle von Rkk., in denen die algebraische Summe der Bldg.-Wärmen gleich oder sehr nahe gleich Null ist (die Vers.-Reihen 14 u. 16) geht die Umsetzung in keinem Falle weder von rechts nach links, noch umgekehrt vollständig vor sich. (J. Amer. chem. Soc. 57. 822—27. 8/5. 1935. St. Louis, Mo., Univ., Chem. Lab.)

E. HOFFMANN.

**Jacob Kielland**, *Die thermodynamische Behandlung der Basenaustauschgleichgewichte. Reelle feste Lösungen von zwei Zeolithkomponenten*. Bei dem Vers., das Massenwirkungsgesetz auf Basenaustauschgleichgewichte mit der Zeolithphase anzuwenden, ist deren nicht-ideales Verh. zu berücksichtigen. Der Aktivitätskoeff.  $\gamma$  ist durch die Gleichung  $RT \cdot \ln \gamma = F_{\text{reell}} - F_{\text{ideal}}$  definiert ( $F$  = freie Energie des betreffenden Zustandes). Als empir. Gleichung für den Basenaustausch nach dem Schema  $mAZ_n + nB = nBZ_m + mA$  ( $n$ -wertiges Kation  $A$ ,  $m$ -wertiges Kation  $B$ ,  $Z$  = einwertiges Zeolithradikal) ist die folgende zu verwenden:

$$\log(\gamma BZ_m)^n / (\gamma AZ_n)^m = \text{Konst.} \quad (nX^2_{AZ_n} - mX^2_{BZ_m})$$

wobei  $X$  die Molfraktion der Komponenten (vgl. PORTER, Trans. Faraday Soc. 16. [1921]. 336) bedeutet. Die Gleichung wird auf einige Beispiele der Literatur angewandt. Es werden hierbei folgende Werte für eine Spannungsreihe der Zeolithe ermittelt:  $\Delta F^0_{298}$  MeZ — Me<sup>+</sup> für AgZ + 2190, NH<sub>4</sub>Z 0, KZ + 30, RbZ + 820, NaZ + 890, LiZ + 2690 gcal. (Tidsskr. Kjemi Bergves. 15. 74—76. Mai 1935. [Orig.: dtseh.])

R. K. MÜLLER.

**W. A. Plotnikow, J. A. Fialkow und W. P. Tschali**, *Die elektrische Leitfähigkeit der LiJ-, NaJ-, RbJ-Lösungen in flüssigem Jod*. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsseukrainska Akademija Nauk. Sapiiski Institutu Chemii] 1. 139—51. 1934. Kiev. — C. 1935. II. 21.)

KLEVER.

**W. A. Plotnikow und S. I. Jakubsson**, *Elektrochemische Untersuchung der Bromlösungen von Acetamid*. (Vgl. C. 1934. II. 557.) Es wurde die elektr. Leitfähigkeit von Acetamid in Br gemessen. Der Wert der spezif. Leitfähigkeit ist für eine 10,6%ig. Lsg. =  $4,33 \cdot 10^{-2}$ . Die molare Leitfähigkeit bildet bei Verdünnung in 250 cc ein Maximum u. beträgt bei dieser Konz. = 0,95. Bei der Elektrolyse des Acetamids in Br scheiden sich an der Kathode Acetamidkrystalle u. an der mit AgBr bedeckten Ag-Anode Br aus, wobei eine Abweichung von 10—30% vom FARADAYSCHEN Gesetz beobachtet wurde. Bei den Messungen der EK. des Konzentrationselements ergab sich, daß der Strom im Element von der höheren Konz. zu der niederen fließt, d. h. daß das Acetamid ein Ion mit positiver Ladung bildet. Die therm. Analyse ergab, daß das Acetamid in Br unverändert bleibt. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsseukrainska Akademija Nauk. Sapiiski Institutu Chemii] 1. 185—90. 1934.)

**M. Ussanowitsch**, *Elektrochemie ätherischer Lösungen. XII. Elektrische Leitfähigkeit des Systems Schwefelsäure-Diäthyläther*. (XI. vgl. SSABININA, C. 1933. II. 3527.) Es wurde die elektr. Leitfähigkeit des Systems H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ä. bei Temp. von 0 u. 25° bestimmt u. die Kurven der spezif. Leitfähigkeit für die ganzen Konz.-Bereiche ermittelt. Die molekulare Leitfähigkeit, bezogen auf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Elektrolyt, weist einen vollkommen anomalen Verlauf auf. Der Verlauf der Abhängigkeitskurve des Temp.-Koeff. der Leitfähigkeit von der Zus. weist darauf hin, daß im untersuchten System als Elektrolyte die Oxoniumverbb. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O fungieren. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obsch-



tschei Chimii] 4 (66). 215—21. 1934. Tomsk, Sibir. Physikal. techn. Inst. Lab. f. physikal. Chemie.) KLEVER.

**M. P. Schulgina**, *Elektrochemie ätherischer Lösungen. XIII. Die Viscosität des Systems Arsenchlorid - Anisol.* (XII. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der inneren Reibung des Systems  $\text{AsCl}_3$  - Anisol bei Temp. von 0, 20, 40, 60 u. 80° führte zu der Feststellung der Existenz einer Verb.  $\text{AsCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ . Das System leitet den Strom nicht. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 222—24. 1934. Tomsk, Sibir. Physikal.-techn. Inst.) KLEV.

**M. P. Schulgina**, *Die Viscosität des Systems Arsenchlorid-Benzol.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der inneren Reibung des Systems  $\text{AsCl}_3$  - Bzl. bei Temp. von 0 bis 60° weist auf die Existenz einer Verb.  $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2 \text{AsCl}_3$  hin. Eine Leitfähigkeit des Systems konnte nicht festgestellt werden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 225—26. 1934. Tomsk.) KLEVER.

**R. A. Sawarichina**, *Elektrochemie ätherischer Lösungen. XIV. Die Viscosität des Systems Anisol - Schwefelsäure.* (XIII. vgl. vorst. Ref.) Aus der Viscositätsunters. bei 20, 30, 40, 50 u. 60° kann gefolgert werden, daß das Anisol befähigt ist, Oxoniumverb. zu bilden. Im System bildet das Anisol eine salzartige kristalline Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ . Der Sauerstoff des Anisol verliert die Fähigkeit zur Bldg. von Oxoniumverb. in dem Falle, wenn zum Benzolkern  $\text{AsCl}_3$  hinzutritt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 227—28. 1934. Tomsk, Sibir. Physikal.-techn. Inst.) KLEVER.

**M. Ussanowitsch und W. Sserebrennikow**, *Elektrochemie ätherischer Lösungen. XV. Das System Antimontribromid - Diäthyläther.* (XIV. vgl. vorst. Ref.) Die Leitfähigkeitsmessungen des Systems  $\text{SbBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  zeigten, daß das System bei guter Leitfähigkeit ein Maximum bei 96%  $\text{SbBr}_3$  aufweist. Die molekulare Leitfähigkeit des  $\text{SbBr}_3$  als Elektrolyt zeigt einen anomalen Charakter, ebenso auch besitzt die molekulare Leitfähigkeit bezogen auf Ä. einen anomalen Charakter. Als Elektrolyt ist im System die Verb.  $2 \text{SbBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , deren Existenz als erwiesen erscheint, anzunehmen. Andere Verb. scheinen im System nicht vorzuliegen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 229—34. 1934. Tomsk, Sibir. physikal.-techn. Inst.) KLEVER.

**F. I. Terpigow**, *Elektrochemie ätherischer Lösungen. XVI. Die Leitfähigkeit und Viscosität des Systems Monochlormethyläther - Arsenchlorid.* (XV. vgl. vorst. Ref.) Aus den Bestst. der elektr. Leitfähigkeit u. der Viscosität des Systems  $\text{CH}_3\text{ClOCH}_3 \cdot \text{AsCl}_3$  im Temp.-Gebiet von 0—50° wurden die Temp.-Koeff. für beide Eigg. ermittelt, wobei festgestellt wurde, daß sich im System eine Verb.  $\text{CH}_3\text{ClOCH}_3 \cdot \text{AsCl}_3$  bildet, die auch als Elektrolyt aufzufassen ist. Es wurde weiter festgestellt, daß mit der Einführung eines Cl-Atoms in das Ä.-Molekül die Fähigkeit des Ä. zur Komplexbldg. mit Haloidverb. der 5. Gruppe sich verringert. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 235—39. 1934. Tomsk, Sibir. Physikal.-techn. Inst.) KLEVER.

**S. S. Schtamowa**, *Die Viscosität der Systeme: Phosphorchlorid-Benzol und Phosphorchlorid - Nitrobenzol.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Viscosität der Systeme  $\text{PCl}_3$  - Bzl. u.  $\text{PCl}_3$  - Nitrobenzol im Temp.-Gebiet von 0—30 bzw. 40° zeigte, daß das Viscositätsdiagramm den Typus der idealen Systeme aufweist, d. h. daß sich keine Verb. in den Systemen bilden. Beide Systeme zeigen keine elektr. Leitfähigkeit. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 240—43. 1934. Tomsk, Sibir. physikal.-techn. Inst.) KLEVER.

**B. P. Kondratenko**, *Die Viscosität des Systems Nitrobenzol-Arsenchlorid.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus der Unters. der Viscosität des Systems Nitrobenzol -  $\text{AsCl}_3$  bei Temp. von 0—50° wird auf die Existenz einer Verb.  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{AsCl}_3$  geschlossen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 244—45. 1934. Tomsk, Sibir. physikal.-techn. Inst.) KLEVER.

**B. P. Kondratenko**, *Die Viscosität des Systems Pyridin-Arsenchlorid.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Viscosität des Systems Pyridin -  $\text{AsCl}_3$  im Temp.-Gebiet von 50—100° bestätigte die Fähigkeit des  $\text{AsCl}_3$  zur Komplexbldg. mit genügend starken organ. Basen. So wurde die Existenz der Verb.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{AsCl}_3$  nachgewiesen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 246—47. 1934. Tomsk.) KLEVER.



**Pierre Jolibois und François Olmer**, *Über eine neue katalytische Methode. Ihre Anwendung auf Ammoniak*. Die Methode besteht darin, chem. Rkk. in der Nähe einer Kathode zu studieren, die sich in einem GEISSLER-Vakuum befindet. In der vorliegenden Arbeit wird die Ammoniaksynthese mit dieser Methodik untersucht. Als Anoden dienen Pt, Fe, Cu, Ni, amalgamiertes Cu u. Al. Bei einer Kathodenlänge von 170 mm u. einem Rohrdurchmesser von 16 mm erhält man z. B. bei einer Spannung von 850—1000 V. u.  $1,7 \times 10^{-3}$  Amp. u. einem Druck von 1,7 mm  $24\%$   $\text{NH}_3$ . Es wurde nun die Energie untersucht, die bei den obigen Kathodenmaterialien jeweils notwendig ist, um 1 g  $\text{NH}_3$  zu erhalten. — Mittels dieser Anordnung ist es möglich, aus einem Gemisch von  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$  eine  $\text{NH}_3$ -Konz. von  $> 20\%$  zu erhalten bei Temp.  $< 100^\circ$ . (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 201. 62—64. 1/7. 1935.) GOTTFRIED.

**Bryan Topley und Mervyn L. Smith**, *Katalyse einer Grenzflächenreaktion durch adsorbierte Moleküle*. Die Vergrößerung der Entwässerungsgeschwindigkeit von  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  bei Anwesenheit von HCl wird in der früher beschriebenen Apparatur (C. 1932. I. 1751) bei verschiedenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfdrücken untersucht. Bei gleichbleibendem HCl-Druck ändert sich die Geschwindigkeit in Abhängigkeit vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Druck in der gleichen Weise wie ohne Katalysator (vgl. C. 1933. I. 1238). Größere HCl-Drucke haben größeren Einfluß, das adsorbierte Gas kann durch Erwärmen ausgetrieben werden.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , die bzgl. des Dipolmoments dem HCl u.  $\text{H}_2\text{O}$  ähnlich sind, haben keinen oder verzögernden Einfluß. (J. chem. Soc. London 1934. 1754—55. Nov. London, Univ. Coll.; RAMSAY Lab.) HUTH.

**R. Suhrmann und H. Csesch**, *Über die elektrische Polarisation des an reinen Metalloberflächen adsorbierten Wasserstoffes und ihren Einfluß auf die Rekombination von Wasserstoffatomen*. (Vgl. C. 1929. II. 2295.) An reinen, durch Verdampfen von Ag, Al u. Ti im Hochvakuum hergestellten Metalloberflächen, sowie an Pt-Oberflächen werden die spektralen lichtelektr. Empfindlichkeitskurven vor u. nach der Einw. atomaren H ermittelt u. aus ihrem Verlauf das Austrittspotential  $\psi$  u. seine Änderung  $\Delta\psi$  durch die H-Einw. nach den FOWLERSchen Formeln berechnet. Gleichzeitig wird die relative katalyt. Aktivität  $a$  der Oberfläche gegenüber der Rekombination von H-Atomen bestimmt. Es ergibt sich, daß bei den untersuchten Metallen  $\Delta\psi$  linear von  $\psi$  abhängt, u.  $a$  proportional  $\psi$  verläuft. Die Vers.-Ergebnisse werden durch die Polarisation der H-Atome im elektr. Feld der Metalloberfläche gedeutet u. hieraus eine Vorstellung über den Mechanismus der H-Rekombination an Metallen abgeleitet. (Z. physik. Chem. Abt. B. 28. 215—35. März 1935. Breslau, Physikal.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule u. d. Univ.) GAEDE.

**Oskar Baudisch**, *Magnetische Untersuchungen zum Oxydationsmechanismus*. Nach einer Diskussion früherer Ergebnisse beschreibt Vf. Vers., welche die Ansicht stützen, daß bei der katalyt. Oxydation von N-haltigen Stoffen mit Pentacyan-Fe(II)-Verbb. die intermediär auftretenden, intensiv gefärbten, labilen Zwischenverbb. Nitroso-Fe-Verbb. sind, die einen tiefgehenden Einfluß auf den magnet. Zustand des Zentralatoms ausüben u. auch im Oxydationsmechanismus eine Rolle spielen. (Ber. dtsch. chem. Ges. 68. 769—75. 8/5. 1935. Stockholm, Biochem. Inst. d. Univ.) ZEISE.

**J. K. Dixon und John E. Vance**, *Die Reaktion zwischen Stickstoffoxydul und Wasserstoff an Platin*. Vff. untersuchen den Rk.-Mechanismus, der sich bei der Einw. von Stickstoffoxydul auf Wasserstoff an einer polierten Pt-Fläche abspielt. Das Temp.-Intervall, in dem die Rk. verfolgt wird, liegt zwischen 260 u.  $471^\circ$ . Die Ausführung der Vers. erfolgt in der üblichen Strömungsmethode. Als Vers.-Ergebnis verzeichnen Vff.: Die Rk.-Geschwindigkeit ist annähernd proportional dem  $\text{N}_2\text{O}$ -Druck u. nahezu unabhängig vom  $\text{H}_2$ -Druck. Die Ggw. von W. hemmt die Rk. sichtlich. Die Resultate zeigen, daß die Rk. dann erfolgt, wenn ein  $\text{N}_2\text{O}$ -Molekül mit der beobachteten Aktivierungsenergie von 23 100 Cal auf die Metalloberfläche stößt. Letztere ist prakt. vollkommen bedeckt mit  $\text{H}_2$  u. W., so daß dort beim Zusammenstoß immer eine Rk. zwischen den beiden Gasmoll. eintritt. Vff. zählen noch eine Reihe von Faktoren auf, die die berechnete Rk.-Geschwindigkeit beeinflussen können. Es sind dies: Die scheinbare Rk.-Geschwindigkeit ist zweifellos geringer als die wirkliche, es wird demzufolge die berechnete Rk.-Geschwindigkeit größer. Irgendwelche Orientierungseffekte wirken vermindernd auf die berechnete Rk.-Geschwindigkeit ein. Die Rk.-Geschwindigkeit kann gegenüber der berechneten anwachsen, wenn inakt.  $\text{N}_2\text{O}$  an der H-Schicht absorbiert wird, wenn dem eine Absorption an einer freien Stelle folgt u. wenn das dort absorbierte Gas nachträglich aktiviert wird. Endlich ist noch zu erwähnen, daß Betätigung in der Richtung von mehr als einem Freiheitsgrad die Rk.-Geschwindigkeit



ansteigen läßt. (J. Amer. chem. Soc. 57. 818—21. 8/5. 1935. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Lab.) E. HOFFMANN.

**Karl Przibram**, *Bemerkungen über das natürliche blaue Steinsalz*. IV. Wachstums-geschwindigkeit und Farbe. (III. vgl. C. 1933. II. 8.) Untersucht wurde blaues Steinsalz vom Grimbergsschacht bei Heringen, Werratal. Die Stücke zeigen vorwiegend tief-violette, stellenweise eine mehr blaue Färbung. Es kann gezeigt werden, daß die Färbung von der Wachstumsgeschwindigkeit abhängt u. zwar sind die schneller gewachsenen Pyramiden dunkler u. mehr blau, die langsamer gewachsenen heller u. mehr violett. Diese Beobachtungen stimmen mit der Auffassung überein, daß für die Färbungen Gitterstörungen verantwortlich zu machen sind: Durch das schnellere Wachstum werden mehr Verunreinigungen eingeschlossen, wodurch die Färbung begünstigt wird; die blaue Farbe rührt im allgemeinen von größeren, die violette von kleineren Na-Teilchen her. Durch künstliche Blaufärbung (mit Röntgenstrahlen u. 1-std. Erwärmen auf 210°) eines natürlichen Steinsalzprismas konnte durch die verschiedene Färbung die Wachstumsweise beobachtet werden. (S.-B. Akad. Wiss. Wien Abt. II a 143. 489—97. 1934. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) GOTTFRIED.

**Charles S. Barrett**, *Gleitung, Verzwillingung und Spaltbarkeit in Siliciumferrit* (4,17% Si). An fünf verschiedenen Einkristallen aus käuflichem Si-Eisen mit 4,17% Si, die sich bei Lauerückstrahlaufnahmen als frei von jeder Beanspruchung erwiesen hatten, wurde der Einfluß der Bearbeitung auf Gleitung, Verzwillingung u. Spaltbarkeit untersucht. Es wurde gefunden, daß wiederholtes Biegen Spaltbarkeit nach den Würfelflächen, Hammerschläge Verzwillingung nach den Ikositetraederflächen (112) verursacht. Bei langsamer, inhomogener Deformation tritt Gleitung nur nach den Rhombendodekaederflächen, (110), auf u. zwar sind die Gleitlinien gerade u. nicht gewellt wie beim  $\alpha$ -Eisen. (Physic. Rev. [2] 47. 809. 15/5. 1935. Carnegie Inst. of Technol.) GOTTFRIED.

**H. L. Cox und W. J. Clenshaw**, *Das Verhalten dreier Aluminiumeinkristalle beim Ermüden durch zusammengesetzte Beanspruchungen*. Drei gleichorientierte Al-Einkristalle, die nach dem Rekristallisationsverf. von CARPENTER u. ELAM dargestellt worden waren, werden der Dauerbiege- u. der Torsionswechselbeanspruchung, sowie einer aus diesen Beanspruchungen zusammengesetzten Beanspruchung unterworfen. Die Unters. erfolgte mittels einer neuen, im NATIONAL PHYSICAL LABORATORY entwickelten Maschine zur Prüfung der Ermüdungsfestigkeit bei kombinierter Biege- u. Torsionsbeanspruchung. Es ergibt sich, daß die beobachtete Verteilung der Gleitlinien mit der mit Hilfe des Schubspannungsgesetzes aus den Schubspannungswerten berechneten Verteilung übereinstimmt; dies beweist die Anwendbarkeit des Schubspannungsgesetzes auch im Falle einer nicht einfachen Spannungsverteilung. Der Bruch folgt in üblicher Weise durch Reißbildg. Zahlenwerte u. Einzelheiten siehe Original. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 149. 312—26. 1/4. 1935.) GLAUNER.

#### A<sub>1</sub>. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

**E. Kolman**, *Das Problem der Kausalität in der heutigen Physik*. Vortrag. (Front Wiss. Technik [russ.: Front Nauki i Techniki] 1934. Nr. 9. 7—26.) KLEVER.

**K. Nikolsky**, *Über das elektromagnetische Feld des Diracschen Elektrons*. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1086—88. 25/3. 1935.) LESZYNSKI.

**Jaime Viñallonga Garriga**, *Neue Äquivalenzen*. Überblick über die Entw. der Auffassung von den Isotopen nach den neueren Unters. von CHADWICK, PLACINTEAU, COTTON u. CURIE u. JOLIOT. Für die Neutronen, Protonen usw. werden neue Bezeichnungen entwickelt: Elektron  $\beta^-$ , Positron  $\beta^+$ , Neutron  $n$ ,  $\beta_2^+ = \omega$ , Proton  $\omega$ ,  $\beta^+ = \pi$ , Diplon  $\omega_2$ ,  $\beta^+ = \eta$  oder  $D$ , He  $\omega_4$ ,  $\beta_2^+ = \alpha$  usw. Eine Tabelle zeigt die mit verschiedenen Strahlenarten bewirkten Umwandlungen. (Técnica 57. 65—68. 97 bis 99. 129—33. 1934.) R. K. MÜLLER.

**E. J. Williams**, *Formeln für hohe Energie*. In den Betrachtungen von OPPENHEIMER (C. 1935. II. 183) über die Gültigkeit der theoret. Formeln für die Erzeugung von Röntgenstrahlen u. die Ionisation durch hochenerget. Elektronen wird davon ausgegangen, daß, obgleich die Streuung von Frequenzen in der Größenordnung  $mc^2/h$  zweifellos korrekt durch die Quantenmechanik gegeben ist, noch eine Möglichkeit vorhanden ist, daß die Strahlungsformel nicht korrekt ist. In Anbetracht des Versagens der quantenmechan. Strahlungsformel für hochenerget. Elektronen (10<sup>9</sup> bis 10<sup>10</sup> V Energie) wird die Streuung solcher Elektronen betrachtet, da diese auch die Zusammenstöße mit einem Atomkern mit einschließt. Unter Benutzung der



MOTTSchen relativist. Formel wird der Streuwinkel bestimmt. (Physic. Rev. [2] 47. 569—70. 1/4. 1935. Manchester.) G. SCHMIDT.

A. Boutaric, *Stand unserer Kenntnisse vom positiven Elektron*. (Nature, Paris 1935. II. 24—28. 1/7. Dijon.) LESZYNSKI.

H. A. Bethe und H. H. Wills, *Über die Vernichtungsstrahlung der Positronen*. Positronen können vernichtet werden, entweder wenn das Positron in Bewegung ist oder wenn es bereits abgebremst ist. Im ersten Fall, der in der Arbeit der Vff. behandelt wird, werden entweder ein oder zwei Quanten emittiert. Die Zwei-Quantenvernichtung kann zwischen einem freien oder gebundenen Elektron u. dem Positron stattfinden, wogegen nur sehr eng gebundene Elektronen ein Positron mit Emission eines Lichtquants vernichten können. Die theoret. Betrachtungen der Vff. zeigen, daß ein schnelles Positron eine große Wahrscheinlichkeit besitzt, während seiner Bewegung vernichtet zu werden. Die Vernichtung findet gewöhnlich mit Emission von 2 Quanten statt, obgleich die Emission eines Quants für hohe Kernladungen nicht vernachlässigt werden kann. Für ein Positron von  $1,5 \cdot 10^6$  V Energie ist die Vernichtungswahrscheinlichkeit durch Emission zweier Quanten etwa  $7\frac{1}{2}\%$ , durch Emission eines Quants  $1\frac{1}{2}\%$ , zusammen also  $9\%$ . Bei dem Zwei-Quantenprozeß nimmt ein Quant prakt. die gesamte Energie des Positrons auf, das andere Quant besitzt eine Energie in der Größenordnung von  $mc^2$ . Es wird angenommen, daß die harte Vernichtungsstrahlung mit der harten Komponente bei den gestreuten  $\gamma$ -Strahlen ident. ist. Die gestreute Strahlung besteht aus einem breiten Band aller Frequenzen von  $\frac{1}{2} mc^2$  bis zur Frequenz der einfallenden  $\gamma$ -Strahlen. Es läßt sich experimentell schwer zwischen einem reinen exponentiellen Absorptionsgesetz für die gestreuten  $\gamma$ -Strahlen u. einem komplizierteren Gesetz, welches dem kontinuierlichen Spektrum entsprechen würde, entscheiden. Obgleich die Verss. noch keinen Vergleich mit der gegenwärtigen Theorie gestatten, liefert die Theorie wenigstens die richtige Größenordnung für die Intensität u. die Frequenz der Strahlung. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 150. 129—41. 1/5. 1935. University of Bristol.) G. SCHMIDT.

F. Běhounek, *Umwandlung der Elemente und künstliche Radioaktivität*. Überblick über die Entw. der Probleme der Elementumwandlung u. die Erforschung der künstlichen Radioaktivität. (Chem. Listy Vědu Průmysl 29. 2—5. 17—24. 25/1. 1935.) R. K. MÜLLER.

Ernst Føyn, *Aus der Arbeit mit künstlicher Radioaktivität*. Zusammenfassende Darst. der bisherigen Ergebnisse. (Tidsskr. Kjemi Bergves. 15. 70—71. Mai 1935.) R. K. MÜLLER.

K. Schnetzler, *Die Kernprozesse in Lithium bei Beschießung mit  $\alpha$ -Strahlen*. Die bei Li unter der Einw. von Po- $\alpha$ -Strahlen auftretenden Kernprozesse wurden im Zusammenhang untersucht.  $\gamma$ - u. Neutronenanregungsfunktion wurden aufgenommen. Die erstere setzt bei  $2,3 \cdot 10^6$  eV (1,3 cm Reichweite), die zweite bei  $4,7 \cdot 10^6$  eV (3,3 cm Reichweite) ein. Es wurde gezeigt, daß der späte Einsatz der Neutronenemission nicht durch Störeinflüsse vorgetäuscht ist, u. daß daher  $\gamma$ -Quanten u. Neutronen sicher verschiedenen Einzelprozessen entstammen. Negative oder positive Elektronen konnten weder nach noch während der Bestrahlung gefunden werden. Die Neutronenemission wurde deshalb dem Li<sup>7</sup> zugeordnet, die zugehörige Energietönung beträgt —  $3,0 \cdot 10^6$  eV. Die  $\gamma$ -Strahlung von etwa  $0,5 \cdot 10^6$  eV wird durch Anregung des Li-Kerns ohne Einfang des  $\alpha$ -Teilchens erklärt. (Z. Physik 95. 302—11. 17/6. 1935. Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Inst. für medizin. Forschung.) G. SCHMIDT.

A. Eckardt, R. Gebauer und H. Rausch von Traubenberg, *Über die bei der Lithiumzertrümmerung durch Protonen auftretende weiche  $\gamma$ -Strahlung*. Es wird die schon früher (C. 1933. II. 986) von den Vff. gefundene weiche  $\gamma$ -Strahlung bei der Zertrümmerung von Li durch Protonen mit verbesserten Hilfsmitteln nochmals untersucht u. dabei in guter Übereinstimmung mit den früheren Messungen eine  $\gamma$ -Strahlung von etwa 90 kV gefunden. Weiterhin wird das Verhältnis der  $\gamma$ -Quanten zu den unter den gleichen Bedingungen emittierten  $\alpha$ -Strahlen bestimmt u. größenordnungsmäßig gleich gefunden. (Z. Physik 95. 210—14. 1/3. 1935. Kiel, Inst. für Experimentalphysik.) G. SCHMIDT.

Milton G. White, *Zusammenstöße hochenergetischer Protonen in Wasserstoff*. Zur Unters. der Zusammenstöße von Protonen u. H-Ionen wurde eine WILSON-Nebekammer u. eine stereoskop. Kamera benutzt. Insgesamt wurden 250 000 Protonenbahnen in H<sub>2</sub> photographiert, u. etwa 160 Zusammenstöße beobachtet. Aus den Ergebnissen werden folgende Schlüsse gezogen: 1. Alle beobachteten Zusammenstöße zeigen



Erhaltung der Energie u. des Moments. 2. Die Gesamtanzahl der gestreuten Protonen als eine Funktion der Energie des einfallenden Protons fällt nicht mit dem umgekehrten Quadrat der Energie ab. 3. Die Winkelverteilung der gestreuten Protonen folgt nicht der MOTTschen Formel, sondern ist viel größer bei großen Ablenkungswinkeln. Aus der Aufstellung der erwarteten u. beobachteten Anzahl der Zusammenstöße in einem bestimmten Winkel- u. Energiegebiet geht eine starke Abweichung vom COULOMBSchen Gesetz für 2 Protonen in Entfernungen von  $5 \cdot 10^{-13}$  cm hervor. Die Ergebnisse können durch Annahme eines GAMOWschen Potentials mit einem Radius, der klein ist im Vergleich zur BROGLIESchen Wellenlänge des Protons, erklärt werden. (Physic. Rev. [2] 47. 573—74. 1/4. 1935. Univ. of California.) G. SCHMIDT.

C. Y. Chao und T. T. Kung, *Wechselwirkung harter  $\gamma$ -Strahlen mit Atomkernen.* (Vgl. C. 1934. I. 342.) (Chin. J. Physics 1. Nr. 2. 56—65. 1934. National Tsing Huang Univ.) G. SCHMIDT.

H. A. Wilson, *Die Energien der Alpha- und Gammastrahlen.* Im Anschluß an die bereits mitgeteilten Betrachtungen (C. 1934. II. 3480) über die Annahme von Energieniveaus werden die Gründe für die Annahme angeführt, daß  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Strahlenenergien Elektronenenergie enthalten. Treffen diese Annahmen zu, so muß die GAMOWsche Theorie entsprechend abgeändert werden. Vf. diskutiert die Modifikation, wonach  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Strahlenenergien Kernenergie- u. Elektronenenergieänderungen gleich sind. Ein Widerspruch mit den bestehenden theoret. Annahmen, die sich auf die Quantenmechanik gründen, wird nicht hervorgerufen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 150. 1—8. 1/5. 1935. Houston, Texas, Rice Inst.) G. SCHMIDT.

Horia Hulubei und Yvette Cauchois, *Eine neue Technik in der Krystalspektrographie der  $\gamma$ -Strahlen.* Vff. konstruieren einen App., welcher die Fokussierungseigg. von Krystallgittern verwendet. Der App. setzt sich im wesentlichen aus 2 metall. Teilen zusammen, von denen der eine, feststehend, den Krystall u. die Rotationsanordnung trägt, der andere, bewegliche Teil die photograph. Anordnung enthält. Die beobachteten Spektren können entweder auf der photograph. Platte, oder mit Hilfe eines GEIGER-Zählers analysiert werden. Der Zähler gestattet, die gestreuten Strahlungen nachzuweisen u. die Lage der Spektrallinien zu prüfen. Mit dem Mikrophotometer wurde eine Komplexität der Struktur für  $K\beta_2$  mit einer Verbreiterung nach großen Wellenlängen gefunden. Es läßt sich zurzeit nicht nachweisen, ob es sich um die beiden Emissionen  $K N_{II}$  u.  $K N_{III}$  oder um die Überlagerung einer Auslöschungslinie handelt. Die gleiche Vers.-Anordnung wurde auf die  $\gamma$ -Strahlen angewandt. Die Ggw. sehr harter Komponenten erfordert eine Abgrenzung des Krystals durch schwere Substanzmassen. Hierbei muß jedoch vermieden werden, daß die Sekundärstrahlung aus den umgebenden Panzern in den Meßbereich der Spektren kommt. Bei den Vers. der Vff. bestand die Quelle aus einem kleinen RaEm-Gefäß, das sich im Innern einer Pb-Konstruktion mit Wanddicken von wenigstens 10 cm befand. Die photograph. Aufnahmen wurden bei Intensitäten von 150—250 Millicuries erhalten. Nach höchstens 2 Stdn. Expositionszeit konnten die harten  $\gamma$ -Strahlen u. die Fluoreszenzröntgenstrahlen des Gebietes von 160 X-Einheiten sehr deutlich aufgezeichnet werden. Nach einer Expositionszeit von 12 Stdn. erscheinen diese Strahlen stark überexponiert. Es wird ein an Röntgen- u.  $\gamma$ -Strahlen reiches komplexes Spektrum erhalten, welches sich bis über 350 X-Einheiten erstreckt. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 199. 857—59. 29/10. 1934. Paris.) G. SCHMIDT.

K. H. Bronstein, *Über die Bestimmung der Höhenstrahlung im hohen Norden.* Die systemat. Unters. der Höhenstrahlung im Polargebiet von Nowaja Semlja mit der KOLHOERSTER-App. zeigte die Existenz einer starken weichen Strahlung nicht ird. Ursprungs, deren Absorptionswert in W. 1 cbm beträgt. Außerdem wurde eine weitere härtere Strahlung (Absorption in W. 5 cbm) beobachtet. Die Strahlungen weisen eine ausgeprägte Richtung aus SO  $\frac{1}{4}$  unter einem Neigungswinkel von 60—90° auf. Einige Hinweise sprechen dafür, daß die Strahlung sich mit der Erdumdrehung ändert. Eine Beziehung der Strahlung mit dem Nordlicht bzw. den magnet. Erscheinungen konnte nicht festgestellt werden. (Trav. Inst. Etat Radium [russ.: Trudy gosudarstvennogo radijewogo Instituta] 2. 5—29. 1933. Leningrad.) KLEVER.

Ernst A. W. Müller, *Die Schwächung extraterrestrischer Röntgenstrahlen in der Atmosphäre.* Es wird die wahre Schwächung einer monochrom. senkrecht zur Erdoberfläche einfallenden Strahlung für  $\lambda = 0,1$ —1000 Å berechnet. Das Gebiet oberhalb 100 Å u. unterhalb 0,7 Å ist jedoch als unsicher anzusprechen. Rechnung ergibt, daß maximale Strahlungsabsorption, d. h. maximale Ionenerzeugung in einer Höhe mit dem Druck  $p = (\mu/\rho)\lambda^{-1}$  ( $\mu/\rho$  = Massenabsorptionskoeff. der Luft bei der Wellen-



länge  $\lambda$ ) stattfindet, in der die einfallende Strahlung auf den  $e$ -ten Teil geschwächt ist, also  $J_p:J_o = e^{-1} = 0,37$  ist.  $J_p$  ist die Intensität bei dem Druck  $p$ ,  $J_o$  die der einfallenden Strahlung. Das Maximum der Ionendichte liegt jedoch höher. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß es möglich sein könnte, Strahlung von  $\lambda < 0,4 \text{ \AA}$  in größeren Höhen nachzuweisen. (Z. Astrophysik 10. 52—55. 13/3. 1935. Berlin-Siemensstadt.) GOTTFRIED.

**H. E. Farnsworth**, *Eindringtiefe von Elektronen bei der Beugung an Einkristallen*. Eine bekannte Zahl von Atomschichten eines Metalls wird auf der Oberfläche des Einkristalls eines anderen Metalls durch Verdampfen im Hochvakuum niedergeschlagen u. durch Untersuchung der Elektronenbeugung an diesen Schichten direkte Aufklärung über die Eindringtiefe der Elektronen erhalten. Ein Ag-Nd. auf Cu ist amorph. Eine 1 Atom dicke Schicht reduziert die Cu-Maxima mindestens um 70%, bei Elektronenenergien bis zu 300 Volt. Die Methode gestattet noch den Nachweis einer Anzahl von Ag-Atomen, die nur einige Prozent der in einer einatomigen Schicht befindlichen beträgt. Ein Ag-Nd. auf einem Au-Krystall ist kristallin. Die aufgedampfte Ag-Schicht trägt bei einatomiger Schichtdicke 50%, bei zweiatomiger Schichtdicke 90% zu dem vom Krystall hervorgerufenen Maximum bei. (Bull. Amer. phys. Soc. 9. Nr. 7. 13. Dez. 1934. Brown Univ.) KOLLATH.

**K. Lark-Horowitz, H. J. Yearian und J. D. Howe**, *Intensitätsverteilung in Elektronenbeugungsbildern*. Vff. haben Elektronenbeugungsdiagramme dünner Schichten von Bi, Cd,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Au,  $\text{NaNO}_2$ , Ni, Wolframoxyd, Zn, ZnO u. ZnS mit Elektronenstrahlen aus einer Gasentladung von 50—80 kV untersucht. Die Intensitätsverteilung wird als Funktion der Oberflächenbeschaffenheit, der Brechung der Elektronenwellen, der Orientierung u. des Atomfaktors diskutiert. In allen Fällen werden „verbotene“ Ordnungen gefunden, wobei in manchen Fällen diese Beugungserscheinungen extra scharf auftreten. Beziehungen zur Brechung u. zum inneren Potential werden diskutiert. (Bull. Amer. phys. Soc. 9. Nr. 7. 13. Dez. 1934. Purdue Univ.) KOLLATH.

**G. D. Preston und L. L. Bircumshaw**, *Untersuchung über die Oxydation von Metallen*. I. Dünne auf Blei u. Zinn gebildete Oxydschichten werden von den geschmolzenen Metallen mit Hilfe von Drahtschlingen abgehoben u. dann mit Elektronenbeugung bei Zimmertemp. untersucht. Die Aufnahmen an Zinn zeigen die gewöhnliche  $\text{SnO}_2$ -Struktur, wobei die „c“-Achse senkrecht zur Oberfläche steht. Die Oxydfilme von Blei bestehen aus orthoromb. (gelbem)  $\text{PbO}$ , vielleicht mit Spuren der tetragonalen (roten) Modifikation. Sie sind mit der „c“-Achse senkrecht zur Folienebene orientiert. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 19. 160—76. Jan. 1935. National Phys. Labor.) KOLLATH.

**P. D. Dankow**, *Untersuchung der Oberfläche von Eisen nach der Elektronogrammmethode*. Es wurde der Einfluß einer chem. Behandlung von Fe (Ätzen mit schwacher  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in der Kälte u. beim Erhitzen auf  $600^\circ$  nach der Elektronenbeugungsmethode untersucht. Die Verss. ergaben, daß das Ätzen des Eisens mit nachträglicher Trocknung zur Bldg. einer dünnen Fe-Oxydschicht führt, deren Zus. von der kub. Modifikation des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) oder dem hydrat. Oxyd ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) entspricht. Bei der Erhitzung des Eisens wurde die Anwesenheit von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nachgewiesen. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. R. Sser. A.] 2. 556—61. 1934. Leningrad, Akad. d. Wissenschaften, Steklow-Inst.) KLEVER.

**Newbern Smith**, *Elektronenbeugung durch dünne Eisenoxyd- und Hydratfolien*. Oxydfilme von an Luft erhitztem Fe ergeben beim Durchgang von Elektronen Beugungsbilder, die auf die Krystallstruktur des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  u. des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  schließen lassen; Anzeichen für  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sind nicht vorhanden. Die Krystalle sind von der Größenordnung von wenigstens  $200 \text{ \AA}$  u. zeigen keine Vorzugsrichtung. Beugungsbilder von Filmen aus  $\gamma\text{-FeOOH}$  zeigen die Anwesenheit von etwas Oxyd; die Beugungsringe haben diffusen Charakter. Die Dehydration ergibt  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mit Krystallen kolloider Dimensionen ( $< 20 \text{ \AA}$ ). Bei Erhitzung wachsen diese Krystalle bis auf über  $200 \text{ \AA}$  an, bevor das  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in das rhomboedr.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  übergeht. Die  $\alpha\text{-FeOOH}$ -Filme hatten normale Struktur u. gaben bei Dehydration  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . (Physic. Rev. [2] 47. 803. 15/5. 1935. Univ. of Pennsylvania.) KOLLATH.

**H. Boersch und Lothar Meyer**, *Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf Graphit bei höheren Temperaturen mittels Elektronenbeugung*. Aus Elektronenbeugungsmessungen an mit reinstem Graphit überzogenen Kohlefäden bei hohen Temp. u. geringen  $\text{O}_2$ -Drucken ergibt sich eine vom  $\text{O}_2$ -Druck abhängige Verschiebung lediglich



der nach der Basis indizierten Linien. Dies deutet darauf hin, daß bei der bei hohen Tempp. auftretenden Lsg. von O<sub>2</sub> im Graphit eine Dehnung des Gitters in Richtung der c-Achse auftritt, daß also das Schichtengitter des Graphits harmonikaartig auseinandergezogen wird. (Z. physik. Chem. Abt. B. **29**. 59—64. Juni 1935.) BRÜCHE.

**Hikotaro Kakesita**, *Über die Strukturuntersuchung von flüssigem und festem Quecksilber mit Elektronen*. Die Strukturunters. von festem Hg mittels Kathodenstrahlen bei streifendem Einfall liefert in Übereinstimmung mit der Röntgenstrukturunters. ein rhomboedr. flächenzentriertes Gitter (Gitterkonstante  $a_0 = 4,5 \text{ \AA}$  u. Achsenwinkel  $\alpha = 98^\circ 14'$ ). — Die gleiche Struktur wird im Gegensatz zu WIERL an fl. Quecksilber gefunden bei einer vergrößerten Gitterkonstante  $a_0 = 4,95 \text{ \AA}$ . (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. **17**. 241—48. 1934. [Orig.: engl.]) BRÜCHE.

**L. Royer**, *Eine Bemerkung zu der Arbeit von H. Lassen und L. Brück: Herstellung von dünnen Silbereinkrystallen und ihre Untersuchung mit Elektronenstrahlen*. Nach LASSEN u. BRÜCK (C. **1935**. I. 2314) werden Silbereinkrystalle, die im Hochvakuum durch Aufdampfen auf Natriumchlorid entstehen, durch die Steinsalzunterlage derart orientiert, daß die drei Würfflächen (0 0 1), (1 0 0), (0 1 0) des Silberkrystalls parallel zu den drei Würfflächen (0 0 1), (1 0 0), (0 1 0) liegen. Wegen des großen Unterschiedes der Parameter der beiden parallel liegenden Geraden [1 0 0] (5,628 Å für NaCl u. 4,08 Å für Ag) hält der Vf. diese Orientierung für unwahrscheinlich u. schlägt eine andere Orientierung vor, bei der die beiden Krystalle eine Würffläche (0 0 1) gemeinsam haben, aber die beiden anderen Würfflächen (0 1 0) u. (1 0 0) um  $45^\circ$  zueinander geneigt sind. (Ann. Physik [5] **23**. 16—17. 21/5. 1935.) BRÜCHE.

**H. Lassen und L. Brück**, *Erwiderung zu der vorstehenden Bemerkung von Herrn L. Royer zu unserer Arbeit „Herstellung von dünnen Silbereinkrystallen und ihre Untersuchung mit Elektronenstrahlen“*. Bei der von ROYER (vorst. Ref.) vorgeschlagenen Drehung der Achsen um  $45^\circ$  hätte auch das Interferenzbild um  $45^\circ$  gedreht sein müssen, was aber in keinem Fall beobachtet wurde. (Ann. Physik [5] **23**. 18—20. 21/5. 1935.) BRÜCHE.

**Louis R. Maxwell und V. M. Mosley**, *Elektronenbeugung beim Durchgang durch dünne Silicatglasfolien*. Vff. haben Elektronenbeugungsdiagramme beim Durchgang von 25—38 kV-Elektronen durch dünne Folien aus Silicatglas erhalten, das durch Ausblasen u. Abätzen genügend dünn erhalten wurde. Die Interferenzen werden folgendermaßen beschrieben: 1. Die Elektronenstreuung unter kleinen Winkeln steht im Gegensatz zu bekannten Röntgenstrahl-Photographien, die nur wenig Streuung in diesem Winkelbereich zeigen. 2. Der Ring bei  $(1/\lambda) \cdot \sin \Theta/2 = 0,12$ , der bei Röntgeninterferenzen auftritt, wurde ebenfalls erhalten. 3. Bei  $(1/\lambda) \cdot \sin \Theta/2 = 0,20$  wurde ein Halo beobachtet. 4. Ein kräftiger diffuser Ring erscheint bei  $(1/\lambda) \cdot \sin \Theta/2 = 0,40$ . Außerdem wurden starke Interferenzflecke u. nur teilweise ausgefüllte Ringe beobachtet, die auf Krystallstruktur schließen lassen, deren Zugehörigkeit zur Glasfolie aber noch nicht sichergestellt ist. (Bull. Amer. physic. Soc. **9**. Nr. 7. 13. Dez. 1934. Bur. of Chem. a. Soils.) KOLLATH.

\*) **Frederick Seitz**, *Über die Reduktion der Raumgruppen*. Es wird kurz erwähnt, daß im Zuge anderer Arbeiten auch ein Schema angegeben worden ist, mittels dessen man die Raumgruppen reduzieren kann. (Physic. Rev. [2] **47**. 810. 15/5. 1935. Princeton Univ.) GOTTFRIED.

**W. H. Barnes und A. V. Wendling**, *Bemerkung über die Lauesymmetrie orthogonaler Krystalle*. Erörterungen über die LAUE-Symmetrie von rhomb., tetragonalen, kub., trigonalen u. hexagonalen Krystallen nebst Anweisungen zur Unterscheidung verschiedener Raumgruppen auf Grund des LAUE-Diagramms. (Amer. Mineralogist **20**. 253—59. April 1935. Montreal, MC GILL Univ., Dept. of Chem. and Phys.) SKAL.

**George E. Kimball**, *Die Elektronenstruktur von Diamant*. Durch lineare Kombinationen der 2s- u. 2p-Funktionen des C wurden die Gittereigenfunktionen des Diamanten durch Annäherung bestimmt. Es ergab sich, daß das 2s-Niveau sich im Gitter in zwei Energiebanden spaltet, wovon die eine ihren s-Charakter beibehält, wenn der interatomare Abstand sich verkleinert. Sie zeigt ein Energieminimum in der Nähe des beobachteten C—C-Abstandes, die andere, die p-Charakter zeigt, ergibt zunächst ein Maximum u. dann ein Minimum bei dem C—C-Abstand. Das 2p-Niveau spaltet sich in 6 Banden. Die verfügbaren Elektronen sind ausreichend, um die 2s-

\*) Krystallstruktur organ. Verbb. vgl. S. 1523.



Banden u. zwei der 2 *p*-Banden zu füllen. (Physic. Rev. [2] 47. 810. 15/5. 1935. Massachusetts Inst. of Technol.)

GOTTFRIED.

Harry M. Krutter, *Die Elektronenstruktur von Kupfer*. Mittels der quantenmechan. Methode wurden die Energieniveaus u. Wellenfunktionen der Elektronen im Cu-Gitter berechnet unter der Voraussetzung eines sphär. symmetr. Feldes um jedes Atom. Die Berechnungen der Energie als Funktion des Moments in den Richtungen 100, 110 u. 111 ergeben, daß die 11 Elektronen  $3d^{10}4s$  in 6 Banden aufspalten, von denen 5 gefüllt sind u. so sich ein Elektron auf einer nicht vollständigen Bande befindet, welches für die Leitfähigkeit des Cu verantwortlich zu machen ist. In der 100-Richtung benimmt sich das Elektron angenähert wie ein freies Elektron. (Physic. Rev. [2] 47. 810. 15/5. 1935. Massachusetts Inst. of Technol.) GOTTFRIED.

Lore Misch, *Strukturen intermetallischer Verbindungen des Berylliums mit Kupfer, Nickel und Eisen*. (Vgl. C. 1935. II. 185.) Es werden die bei gewöhnlicher Temp. stabilen Legierungen der Systeme Be-Cu, Be-Ni, Be-Fe untersucht, zu dem Zwecke werden von den einzelnen Schmelzen mit verschiedenen Gewichtsprozenten der Metalle Röntgenaufnahmen angefertigt u. ausgewertet. — 1. Das System Be-Cu: Es treten 2 Verb. auf: CuBe u. CuBe<sub>2</sub>. Die Verb. CuBe weist, wie schon von MASING angegeben (vgl. C. 1929. II. 787), CsCl-Struktur auf, entsprechend einer vorhandenen Raumzentrierung, sie besitzt 2 Atome in der Elementarzelle, Gitterkonstante  $a = 2,698 \pm 0,007$  Å, die Intensitäten deuten bei der 10%ig. Legierung darauf hin, daß die Atome teilweise geordnet u. teilweise statist. verteilt sind; letztere Eig. wird jedoch aufgehoben, wenn die Legierung 2 Stdn. bei 830° getempert wird, wobei eine Ordnung der Atome entsprechend der beiden Punktlagen eintritt, wie aus dem Intensiverwerden der Reflexe für  $\sum h$ -Ungerade zu ersehen ist. — Die Verb. CuBe<sub>2</sub> ist in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) l., zeigt im Anschliff im reflektierten Licht keine Anisotropie, kub.,  $a = 5,940 \pm 0,03$  Å, D. 4,77, 24 Atome in der Elementarzelle, Raumgruppe  $O_h^7$  (oder  $O^1$ ) wie das MgCu<sub>2</sub>. In den 16-zähligen Punktlagen ( $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ , alles flächenzentriert) liegen Be-Atome, in den 8-zähligen Punktlagen (0, 0, 0,  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ , beides flächenzentriert) sitzen, statist. verteilt, 7,15 Cu-Atome u. 0,85 Be-Atome. — Eine Legierung darzustellen, die in der 8-zähligen Punktlage nur Cu-Atome aufweist, gelingt nicht, was zu dem Schluß führt, daß die Verb. CuBe<sub>2</sub> trotz des ausgesprochenen AB<sub>2</sub>-Typs nur mit einem Überschuß von Be beständig ist. — Bei höheren Be-Gehh. treten im Röntgenogramm die Linien des Be-Mischkristalls auf. — Das System Be-Ni: Es treten wieder 2 Verb. auf: NiBe u. Ni<sub>3</sub>Be<sub>21</sub>. Die Verb. NiBe: Im Anschliff weist sie keine Anisotropie auf, kub. raumzentriert, 1 Mol. in der Elementarzelle,  $a = 2,603 \pm 0,003$  Å, D. 6,01. Die Verb. Ni<sub>3</sub>Be<sub>21</sub>: Im Anschliff keine Anisotropie, ähnlich dem  $\gamma$ -Messing, jedoch mit etwas deformierter Struktur, wie die Linienaufspaltung erweist. Dafür spricht auch die auftretende Intensität der Linienreflexe.  $a = 7,56$  Å mit einer Schwankung um den angegebenen Mittelwert von 2%. — Bei höheren Be-Gehh. treten Linien des Be-Mischkristalls auf. Ausscheidungen dieses Mischkristalls sind im Anschliff schon von 48% Be an zu sehen. — Das System Be-Fe: Es werden die Struktur zweier Verb. bestimmt: FeBe<sub>2</sub>: in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3) l. Die Verb. kristallisiert hexagonal im MgZn<sub>2</sub>-Typ. Die aus Pulveraufnahmen ermittelten Gitterkonstanten  $a = 4,212 \pm 0,005$  Å u.  $c = 6,834 \pm 0,005$  Å bzw.  $c/a = 1,623$  finden an den vorgenommenen Einkristallaufnahmen u. Schwenkaufnahmen Bestätigung, D. 4,65, in der Elementarzelle befinden sich 12 Atome. Punktlagen: Fe:  $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, v$  u.  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - v)$ ; Be: 0, 0, 0, 0, 0,  $\frac{1}{2}$  bzw.  $\pm(u, \bar{u}, \frac{1}{4}$  u.  $2\bar{u}, \bar{u}, \frac{1}{4}$  u.  $2u, u, \frac{1}{4})$ . Der Parameter  $v$  aus den Basisreflexen wird zu 0,063, der Parameter  $u$  aus den Prismenreflexen zu 0,833 ermittelt. Die Legierung ist ferromagnet. Der magnet. Umwandlungspunkt liegt zwischen 521 u. 524°. Die Legierung ist magnet. anisotrop, die Richtung des stärksten Magnetismus liegt in der Basisebene, sie zeigt aber keinen permanenten Magnetismus. Die Legierung ist sehr hart u. spröde. Die 2. Verb. zwischen Be u. Fe, die genau bestimmt wurde, ist FeBe<sub>5</sub>. Es wird darüber angegeben: kub. flächenzentriert,  $a = 5,878 \pm 0,006$  Å. D. 3,17. In der Elementarzelle befinden sich 24 Atome. Struktur ist mit der von CuBe<sub>2</sub> u. MgCu<sub>2</sub> ident. In der 16-zähligen Punktlage befinden sich Be-Atome, die 8-zählige Punktlage ist in statist. Verteilung von den übrigen Be-Atomen u. von Fe-Atomen besetzt. Die Legierung zeigt bei gewöhnlicher Temp. keinen Ferromagnetismus, wird aber bei der Temp. der fl. Luft von einem Elektromagneten merklich angezogen. — Nach hohen Be-Gehh. zu wird noch eine stark pleochroit. Phase gefunden, das im Anschliff sichtbare Gefüge läßt vermuten, daß sich zunächst eine reguläre Krystallart ausscheidet, die dann sekundär unter Zwillingbildg. zerfällt. Die Struktur dieser Verb.



soll noch näher untersucht werden. (Z. physik. Chem. Abt. B. 29. 42—58. Juni 1935. Göttingen, Univ., Mineralog.-petrograph. Inst.) E. HOFFMANN.

**B. E. Warren** und **O. Morningstar**, *Röntgenanalyse von glasigem  $B_2O_3$* . Von glasigem  $B_2O_3$  wurden im Vakuum mit an NaCl monochromatisierter  $CuK_{\alpha}$ - u.  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung Aufnahmen hergestellt u. mittels FOURIER-Analyse die Verteilungskurve berechnet. Die Kurve zeigt zwei Maxima bei 1,4 u. 2,38 Å, von dem das erste dem B—O-Abstand, das zweite dem O—O-Abstand entspricht. Die Abstände u. der Flächeninhalt u. die Maxima deuten auf Dreieckskoordination hin, derart, daß jedes B-Atom an 3 O-Atome u. jedes O-Atom an 2 B-Atome gebunden ist. (Physic. Rev. [2] 47. 808. 15/5. 1935. Massachusetts Inst. of Technol.) GOTTFRIED.

**J. R. Katz**, *Die Deutung von Flüssigkeitsspektren. Mangelhafte Amorphie der Flüssigkeiten*. Es werden die Grundlagen besprochen, die zur Feststellung führten, daß die Moll. von hochmolekularen Substanzen (Polymerisate) in Fl. eine gewisse Orientierung zeigen. (Russ.-dtseh. Nachr. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1934. Nr. 12. 35—36.) KLEVER.

**P. Debye**, *Die Rotation der Moleküle in Flüssigkeiten*. (Vgl. C. 1935. I. 2645.) Es wird rechner. abgeleitet, daß in Fl. die Rotation der Moll. nicht frei sein kann, sondern mehr oder weniger zu vergleichen ist mit einer oszillierenden Rotation um eine Achse, deren Orientierung sich langsam ändert. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 21. 166—74. 1935.) GOTTFRIED.

**J. R. Katz**, *Röntgenspektren von organischen Flüssigkeiten als Vergleichsmaterial zur Deutung schwieriger Röntgennegative hochmolekularer Substanzen*. Zusammenfassende Darst. (Russ.-dtseh. Nachr. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1934. Nr. 11. 30—31.) KLEVER.

**I. I. Tschalenko**, *Röntgenographische Untersuchung von Flüssigkeiten. II. Beugung der Röntgenstrahlen in Gemischen von Allylsenöl und Methylanilin*. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal 8. 140—50. 1934. Charkow, Chem. Inst. — C. 1933. II. 1967.) KLEVER.

**J. A. Prins**, *Molekulanordnung und Röntgenstrahlenbeugung in Ionenlösungen*. Druckfehlerberichtigung der gleichlautenden Arbeit (C. 1935. I. 3103). (J. chem. Physics 3. 362. Juni 1935. Groningen, Natuurk. Labor., Reichsuniv.) GOTTFRIED.

**T. H. Hazlehurst jr.** und **Walter H. Kelley jr.**, *Darstellungen statistischer Verteilungen durch kontinuierliche Spektren*. Die übliche Darst. der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung durch Kurven, Formeln oder Tabellen vermehrt Vf. um eine anschauliche, opt. Darstellungsweise. Auf einem Zylindermantel (oder einer Scheibe) werden auf schwarzem Untergrund weiße Figuren von bestimmter Form befestigt, welche bei der Rotation u. Beobachtung durch einen Spalt (Diopter) eine Helligkeitsverteilung ergeben, die an kontinuierliche Spektren erinnern. Durch Rotation einer der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung entsprechenden Figur kann man dem „kontinuierlichen Spektrum“ z. B. eine Helligkeitsverteilung geben, die der Geschwindigkeitsverteilung entspricht. Das Verf. läßt sich auch zur Darst. der Strahlungskurve des schwarzen Körpers, des Phasenraumes für ein eindimensionales Gas, der „Elektronenbahnen“ im H-Atom u. für die „Partikeldichte“ im klass. u. gequantelten linearen harmon. Oscillator verwenden. (J. chem. Educat. 12. 309—13. Juli 1935. Bethlehem, Pennsylvania, U. S. A., Lehigh Univ.) WINKLER.

**Eugene W. Pike**, *Neue Messungen über die Lebensdauer angeregter Zustände in Neon*. Die Bestrahlung einer Townsendentladung in Ne mit dem Licht einer positiven Ne-Säule reduziert die Konz. der angeregten Atome der Townsendentladung. Vf. hat aus diesen Daten die quantitative Beziehung zwischen Konz. u. Bestrahlungsintensität direkt abgeleitet u. weist darauf hin, daß eine solche Ableitung auch aus den vorliegenden Daten über Linienverbreiterungen u. -intensitäten möglich ist. (Physic. Rev. [2] 47. 802—03. 15/5. 1935. Scott Paper Comp. Chester, Pa.) KOLLATH.

**Erich Mollwo**, *Die Absorptionsspektren von Natrium und Kalium in der Schmelze ihrer Halogensalze*. Beim Schmelzen eines Alkalihalogenidkristalles erscheinen an Stelle der Farbzentren neue Absorptionszentren. Sie besitzen eine breite Absorptionsbande, deren Lage prakt. allein von der Natur des Metalles, nicht aber von der des Lösungsm. abhängt. Das Absorptionsmaximum liegt für NaCl, NaBr, NaJ bei 790 m $\mu$ , für KCl, KBr, KJ bei 980 m $\mu$ . Die Frequenzen dieser Maxima sind um je rund 25% kleiner als die der Resonanzlinien des Na u. K. Zwischen den Absorptionsbanden der Schmelze u. dem Absorptionsspektrum der Farbzentren ist kein einfacher Zu-



sammenhang ersichtlich. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. II. [N. F.] 1. 203—07. 1935. Göttingen, I. Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

M. A. Pigarew und S. O. Golub, *Der Einfluß der vorherigen Bestrahlung auf die Lichtabsorption im polykrystallinen Cu<sub>2</sub>O*. Vorherige Bestrahlung mit violettem Licht (526—430 m $\mu$ ) vergrößert die Absorption des polykrystallinen Cu<sub>2</sub>O für alle Wellenlängen u. verschiebt die Absorptionskurve in Richtung des langwelligen Gebiets. Bestrahlung mit rotem Licht (620—770 m $\mu$ ) ergibt den entgegengesetzten Effekt. Die Verschiebung ins Kurzwellige durch rotes Licht kann man durch den Zerfall eines Teiles von vorhandenen Farbzentren deuten, während bei der Violettbestrahlung die Entstehung neuer Farbzentren anzunehmen ist. Vff. weisen auf die Analogie zu den Beobachtungen von HILSCH u. POHL (vgl. C. 1934. I. 3034) hin. Die Ähnlichkeit der opt. Eigg. der Alkalihalogenidkristalle u. des polykrystallinen Cu<sub>2</sub>O gibt die Möglichkeit, eine Analogie im Aufbau der Kristallgitter anzunehmen. (Physik. Z. Sowjetunion 6. 603—04. 1934. Odessa, Univ., Physikal. Inst.) LESZYNSKI.

Atuyosi Okazaki, *Der Faraday-Effekt starker Elektrolyte in wässrigen Lösungen*. II. (I. vgl. C. 1934. II. 568.) In Fortsetzung der vorigen Arbeit werden die  $[D_2]$ - u. die  $R_2$ -Werte für HCl, NaCl u. KCl bestimmt u. die Werte für LiCl noch einmal nachgeprüft. Im Falle von HCl u. LiCl nimmt die korrigierte molekulare Rotation  $M[D_2]$  mit zunehmender Konz. schneller ab als die molekulare Refraktion  $R_2$ , während bei NaCl u. KCl  $M[D_2]$  u.  $R_2$  nur langsam abnehmen. Dieses Verh. entspricht der Formel:  $D = -(\pi/2 e N) \cdot (R^2/f_0 M)$ , vorausgesetzt, daß  $f_0$  nahezu unabhängig von der Konz. ist, u. daß diese Elektrolyten in Lsg. eine einzige Absorptionsbande im UV haben. Wie im Fall der molekularen Refraktion wird angenommen, daß die Abweichungen von der Konstanz bei der korrigierten molekularen Rotation dieser Elektrolyte auf die Existenz undissoziierter Moleküle in konz. Lsgg. zurückzuführen ist. Es wird für  $M[D_2]$  u.  $R_2$  auf unendliche Verdünnung extrapoliert, u. gefunden, daß die Werte in der Reihenfolge HCl < LiCl < NaCl < KCl zunehmen. Es wird die Zahl der Dispersionselektronen pro Molekül  $f_0$  unter Anwendung der Werte bei unendlicher Verdünnung berechnet:

	$M[D_2] \cdot 10^{14}$	$R_2$	$f_0$
HCl . . . . .	9,31	8,55	4,27
LiCl . . . . .	10,47	8,77	4,00
NaCl . . . . .	10,65	9,27	4,38
KCl . . . . .	11,23	11,31	6,20

(Mem. Ryojun. Coll. Engng. Inouye Commemor. Vol. 209—12. 1934. Rigakushi.) GAEDE.

Atuyosi Okazaki, *Der Faradayeffekt starker Elektrolyte in wässrigen Lösungen*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Nach der früher beschriebenen Methode wird die Beziehung zwischen der magneto-opt. Rotation u. der Konz. des wss. Lsgg. von MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CaBr<sub>2</sub>, BaBr<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, CdSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> für besondere Wellenlängen im ultravioletten Gebiet untersucht. Es wird gefunden, daß die spezif. Rotation der meisten Elektrolyte fast unabhängig von der Konz. ist, oder eine allgemeine Neigung zeigt, mit zunehmender Konz. abzunehmen. Die stärkste Abnahme wird bei AlCl<sub>3</sub> beobachtet. Ausnahmen sind H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, bei denen eine Zunahme mit der Konz. gefunden wird. Die magneto-opt. Dispersion dieser Elektrolyte in wss. Lsg. bei einer gegebenen Konz. wird im Gebiet von  $\lambda = 5900$ —3400 Å bestimmt. Aus den erhaltenen Werten wird die rotator. Dispersion einiger 2- u. 3-wertiger Ionen abgeleitet. Sämtliche Ergebnisse sind graph. u. tabellar. wiedergegeben. (Mem. Ryojun Coll. Engng. 8. 1—29. Jan. 1935. Rigakushi. [Orig.: engl.]) GAEDE.

W. W. Antonow-Romanowski, *Die natürliche Abklingung der Zinkphosphore in einzelnen Kristallen*. Es wurde die Abklingung des Leuchtens von vier Zn-Phosphoren in Abhängigkeit von der Größe der Kristalle, der Temp. u. der Intensität des erregenden Lichtes untersucht. Bei allen vier Phosphoren wurde eine Verzögerung der Abklingung bei der Abnahme der Größe der Kristalle festgestellt. Bei den großen Kristallen folgt die Luminescenz ziemlich genau dem Schema der bimolekularen Rkk. Die Abweichungen der kleineren Kristalle von diesem Verlauf werden dadurch erklärt, daß die Erscheinungen an der Oberfläche anders verlaufen als im Inneren des Kristalls. Bei den größeren Kristallen steigt die Bedeutung der Oberfläche. Die festgestellte Abhängigkeit der Luminescenzabklingung von der Kristallgröße weist darauf hin, daß bei der Unters. von Phosphoren in Pulverform ein statist. Prozeß verfolgt wird, der auf kom-



plizierte u. zufällige Weise mit den Elementarprozessen der Luminescenz im Phosphor verbunden ist. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. R.] 3. 432—45. 1934. Moskau, Univ., Physikal. Inst.) KLEVER.

[russ.] Matwei Petrowitsch Bronstein, Der Bau der Materie. Leningrad-Moskau: ONTI. Glaw. red. obschtschetechn. lit-ry 1935. (244 S.) 4 Rbl.

#### A<sub>2</sub>. Elektrochemie. Thermochemie.

Philip M. Morse, W. P. Allis und E. S. Lamar, *Die Fragen der Elektronengeschwindigkeitsverteilung in der Gasentladung*. Die Methode von LANGEVIN u. LORENTZ zur Best. des Verh. von Elektronen, die mit elast. Kugeln zusammenstoßen, wird weiter ausgebaut durch Berücksichtigung der Winkelverteilung u. des Energieverlustes der an Atomen gestreuten Elektronen. Die Gleichungen werden für 2 einfache Fälle gelöst: 1. für den Fall eines Elektronenstrahles bestimmter Elektronenenergie, der in einen feldfreien Gasraum hineinläuft; 2. für den Fall der stationären Elektronenströmung in einem schwachen, homogenen Feld. (Physic. Rev. [2] 47. 806—07. 15/5. 1935. Massachusetts, Inst. of Technology.) KOLLATH.

Charles D. Bradley, *Eine Untersuchung des Beginns der Ionisierung bei der Funkenentladung mit Hilfe einer Nebelkammer*. Die Ionisierungswrkg. durch Elektronen in einer Funkenstrecke zwischen kleiner Kugel u. Platte wird mit Wilsonkammer nach einer bereits beschriebenen Methode (BRADLEY u. SNODDY, C. 1935. II. 19) untersucht. Die Funkenstrecke wird mit dem Licht eines Fe-Bogens bestrahlt u. kurzzeitig ( $< 10^{-7}$  Sek.) eine Spannung von etwa  $5 \times 10^{-4}$  V angelegt. Photographien der Ionenverteilung zeigen eine schnellere Fortpflanzung der Ionisierung, wenn die kleine Elektrode Anode ist. (Physical. Rev. [2] 47. 802. 15/5. 1935. Univ. of Virginia.) KOLLATH.

G. Maciuc, *Über den Reststrom nach Auslöschung einer Glimmentladung in Gasen bei tiefen Drucken*. Gelegentlich des Studiums einer instabilen Erniedrigungserscheinung der n. Zündspannung (C. 1935. I. 527) beobachtete Vf. nach Auslöschung der Entladung in Luft, N<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> bei Gasdrucken von 0,09 u. 0,13 mm Hg zwischen einer Innenelektrode u. der Glaswand des Entladungsrohres einen Nachstrom, der auf die Innenelektrode zu gerichtet war. Das Erscheinen dieses Stromes ist einer Gasentladung zuzuschreiben, welche zwischen der während der vorangehenden eigentlichen Entladung aufgeladenen Glaswand des Entladungsrohres u. einer Innenelektrode stattfindet u. als Einelektrodenentladung bezeichnet wird. Zwecks Verhütung dieses Nachstromes u. der Erscheinung der instabilen Zündspannungserniedrigung ist es unbedingt nötig, eine Aufladung der Rohrwände durch die vorangehende eigentliche Entladung zu vermeiden. (Bul. Soc. rom. Fizica 36. Nr. 62. 11—17. 1934. Cernauti, Phys. Inst. d. Univ. [Orig.: dtsh.]) KOLLATH.

P. Gerald Kruger und B. T. Darling, *Die Hohlkathode als Ionenquelle*. Vff. haben in eine Hohlkathode, wie sie in Röhren zur Anregung von Spektren benutzt wird, mehrere verschieden geformte Löcher eingeschnitten, um den durch die Löcher hindurchtretenden Ionenstrom auf einer dahinter angebrachten Elektrode zu messen. Die erhaltenen Ionenströme sind direkt proportional zum Entladungsstrom u. zum Flächenanteil der Löcher an der Kathodenfläche. Beim Brennen der Röhre bei 700 V Gleichspannung, einem He-Druck von 100 Bar u. einem Lampenstrom von 0,5 Amp. wurden Ionenstromdichten von etwa  $3 \cdot 10^{-6}$  Amp./qcm gemessen. (Physic. Rev. [2] 47. 790—91. 15/5. 1935. Univ. of Illinois.) KOLLATH.

E. S. Lamar und E. W. Samson, *Eine Quelle für große Ionenströme*. Vff. haben die Methode zur Ionenerzeugung von TUVE, DAHL u. VAN ATTA (C. 1935. I. 1663) weiter entwickelt. Wesentliche Änderungen sind: Der Bogen brennt durch eine 3 mm-Capillare aus Stahl; die Ionen werden nicht durch eine Hilfselektrode herausgezogen, sondern diffundieren durch eine 1,18 mm weite Öffnung, die mit einem kegelförmigen Ansatz versehen ist, nach außen. Gemessen wurde bei Bogenstromstärken von 0,1 bis 3,5 A, bei Spannungen von 80—100 V u. bei Gasdrucken von 0,04—0,6 mm. Der Ionenstrom hängt wenig vom Gasdruck, dagegen sehr stark von der Form der Diffusionsöffnung u. von der Gasreinheit ab; bei dem oben erwähnten kegelförmigen Ansatz ist er annähernd proportional zum Bogenstrom. Bei 1,92 Amp. Bogenstrom wurden etwa 2,5 mA/qcm Ionenstromdichte in 8 cm Entfernung bei Konz. durch eine Fokussierungseinrichtung erhalten, die die Ionen auf 10 kV beschleunigte. (Physic. Rev. [2] 47. 791. 15/5. 1935. Massachusetts Inst. of Technology.) KOLLATH.



**Eugene W. Pike**, *Beobachtungen an der Townsendentladung in Neon*. Die Brennschpannung  $V_T$  einer selbständigen Townsendentladung in Ne ändert sich bei Bestrahlung der Entladung mit Licht von einer positiven Ne-Säule. Die Änderung der Brennschpannung  $\Delta V_T$  ist stark abhängig von Spuren fremder Gase im Ne, in möglichst reinem Ne ist  $\Delta V_T$  sehr klein ( $\sim 1$  Volt), negativ u. prakt. unabhängig von Gasdruck u. Elektrodenanordnung. (Physic. Rev. [2] 47. 811. 15/5. 1935. Scott Paper Co. Chester, Pa.) KOLLATH.

**R. P. Bien**, *Studie zur Krystallstruktur warmbehandelter Wolframfäden*. Vf. untersucht W-Drähte mikrophotograph., mit Röntgenstrahlen u. mit dem Goniometer. Gut gealterte W-Drähte zeigen sehr große Krystalle, die sich über den ganzen Durchmesser des Drahtes ausdehnen u. etwa  $\frac{1}{10}$  bis 2 oder 3 cm lang sind u. zwar gilt dies für Drähte, die kurze Zeit bei 3100° absol. u. höher geblitzt sind oder die einige Stunden bei 2600° gealtert sind. Bei Beobachtung im Licht senkrecht zur Drahtachse scheinen die hauptsächlich reflektierenden Ebenen die (110)- u. (211)-Ebenen zu sein, wobei die eine (110)-Ebene senkrecht zur Drahtachse steht. Die RICHARDSON-Kurven solcher Drähte sind vollkommen gerade Linien; daraus schließt Vf., daß entweder die Austrittsarbeit dieser beiden Oberflächen bei Vorhandensein eines starken Feldes ident. sind oder daß die Emission von den (110)-Ebenen soviel größer ist als die von den (211)-Ebenen, daß die letztgenannte, wenigstens im untersuchten Temp.-Bereich, gegen die erste vernachlässigt werden kann. (Physic. Rev. [2] 47. 806. 15/5. 1935. Massachusetts Inst. of Technology.) ETZRODT.

**W. B. Nottingham**, *Thermionische Emission von Wolfram bei schwachen beschleunigenden Feldern*. Vf. untersucht die thermion. Emission von W zwischen 1218 u. 1973° absol. u. 0—64 000 Volt/cm. Bei Feldern über 2000 Volt/cm erhält man für die Kurve  $\log i = f(V^{1/2}/T)$  eine Gerade, welche genau der sich aus der SCHOTTKY-schen Bildkrafttheorie ergebenden entspricht. Durch Extrapolation der Bildkraftkurve auf das Feld Null erhält man für  $A$  60 Amp./qcm, für  $b_0$  52 400. Dabei werden die Ergebnisse über 1840° absol. infolge von Raumladungseffekten sehr unübersichtlich. Weitere Einzelheiten werden in Zusammenhang gebracht mit den Ergebnissen von BIEN über die verschiedene Austrittsarbeit verschiedener Krystallflächen des W u. den dadurch hervorgerufenen lokalen Kontaktpotentialfeldern (vgl. vorst. Ref.). (Physic. Rev. [2] 47. 806. 15/5. 1935. Massachusetts Inst. of Technology.) ETZRODT.

**A. Rose**, *Abhängigkeit der thermionischen Konstanten vom angelegten Feld für thoriertes Wolfram*. Unters. über die Änderung der Neigung der RICHARDSON-Geraden mit der Feldstärke für verschiedene Aktivierungsstufen. Das Ergebnis wird diskutiert unter der Annahme quadrat. Oberflächenstücke, deren Größe während der Aktivierung mit  $3 \cdot 10^{-4}$  cm im wesentlichen konstant bleibt. Das Kontaktpotential zwischen Einzelflecken steigt von 0,8 Volt bei niedriger Aktivität bis 1,4 Volt bei monoatomarer Schicht u. fällt auf 0,4 Volt für Maximalaktivität. Bei einer thorierten W-Oberfläche, die bombardiert u. mit Alkaliatomen verunreinigt ist, steigt das Kontaktpotential zwischen Einzelstücken auf 2,4 Volt. (Physic. Rev. [2] 47. 806. 15/5. 1935. Cornell Univ.) ETZRODT.

**A. S. Saimowski, A. A. Kusnetzow und B. A. Ssadikow**, *Experimentelle Untersuchung des Skineffektes in massiven ferromagnetischen Leitern*. Auf Grund experimenteller Unterss. wird von den Vff. die Verwendung der von ZIKLER vorgeschlagenen Formel zur Berechnung des Skineffektes in ferromagnet. Leitern von rundem oder rechteckigem Querschnitt bei Stärken von 1—2 bis zu 50 mm für n. Wechselstrom mit einer Frequenz von 50 Perioden pro Sekunde empfohlen. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal tekhnitscheskoi Fiziki] 4. 880—82. 1934.) HOCHSTEIN.

**Ibrahim Fakidov und I. Kikoin**, *Die Widerstandsänderung von flüssigen Metallen in einem Magnetfelde*. Vff. hatten früher (C. 1932. II. 1132) gezeigt, daß für die relative Widerstandsänderung  $\Delta r/r$  reiner fl. NaK-Legierung im Magnetfelde gilt:  $\Delta r/r = aH + b$ ; das „krit.“ Feld, oberhalb dessen die Gleichung gilt, beträgt 500 Gauß. Um zu prüfen, ob die Gleichung allgemein gilt oder nur für Legierungen, wurde Kalium bei 100° untersucht. Es gilt dieselbe Beziehung;  $\Delta r/r \cdot 10^{-4}$  beträgt bei 12 000 Gauß  $\sim 15$ ; die krit. Feldstärke beträgt aber 3600 Gauß. Bei den „festen“ Metallen hängt bekanntlich  $\Delta r/r$  linear von der Feldstärke ab; das krit. Feld liegt bei  $\sim 10^4$  Gauß. Eine theoret. Erklärung kann noch nicht gegeben werden. (Physik. Z. Sowjetunion 7. 507—08. 1935.) KLEMM.

**Yoshiharu Matuyama**, *Zur magnetischen Widerstandsänderung von Wismut, Nickel, Eisen, Kobalt und Heuslerscher Legierung im longitudinalen Magnetfeld bei hohen und*



*tieften Temperaturen.* Ausführlichere Wiedergabe der C. 1934. II. 1099 referierten Arbeit. Beschreibung der Meßmethodik u. der Apparatur. Wiedergabe der umfassenden Meßergebnisse in umfangreichen Tabellen u. Kurvenblättern. (Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. 23. 537—88. Nov. 1934. Tohoku, Imp. Univ., Research Inst. for Iron, Steel and other Metals. [Orig.: engl.]) ETZRODT.

**A. W. Mitkewitsch,** *Ein anomaler Fall von magnetischer Viscosität.* Die Unters. der magnet. Viscosität eines dünnen Fe-Drahtes von 0,1 mm Durchmesser zeigte, daß in bestimmten Gebieten des Hysteresecyclus die Änderungen der magnet. Induktion mit der Zeit, die durch die magnet. Viscosität bedingt sind, in einer Richtung erfolgen können, die entgegengesetzt derjenigen ist, die entsprechend den FOUCAULTSchen Wirbelströmen zu erwarten wäre. Es kann daher als feststehend angenommen werden, daß die Erscheinungen der magnet. Viscosität u. der hemmende Einfluß der Wirbelströme ihrer Natur nach vollkommen verschieden sind. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 3. 426—31. 1934. Leningrad, Elektromechan. Inst.) KLEVER.

**A. W. Mitkewitsch,** *Zur Frage des Einflusses der Foucaultschen Ströme auf die magnetische Viscosität.* (Vgl. C. 1935. I. 3255.) Der ungünstige Einfluß einer raschen Änderung der magnet. Kraft auf die Entstehung der magnet. Viscosität verschwindet bei Vorhandensein von intensiven FOUCAULTSchen Wirbelströmen in der Dicke des Vers.-Materials (Fe-Draht) während der Änderung der magnet. Kraft, so daß das Auftreten der magnet. Viscosität vom Durchmesser der Drähte abhängt, da in dicken Drähten verhältnismäßig starke Wirbelströme auftreten können. Bei einer mehr oder weniger langsamen Änderung der magnet. Kraft ist das Auftreten der magnet. Viscosität prakt. unabhängig von den Wirbelströmen. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 3. 96—102. 1934. Leningrad, Elektromechan. Inst.) KLEVER.

**Simon Freed und Harry G. Thode,** *Die magnetische Suszeptibilität von Lithiumhydrid.* Der Diamagnetismus von Ionenkrystallen. Vff. bestimmen die diamagnet. Suszeptibilität von LiH bei 300 u. 78° absol. Die Analyse sowie das Fehlen einer merklichen Feld- u. Temp.-Abhängigkeit zeigen, daß störende ferromagnet. oder paramagnet. Verunreinigungen nicht vorhanden sind. Der gefundene Wert ( $-4,60 \cdot 10^{-6}$ ) ist sehr viel kleiner als theoret. Berechnungen entspricht, die zwischen  $-8,65$  u.  $-10,54 \cdot 10^{-6}$  liegen. Die Ursache könnte in einer starken Verkleinerung des Radius liegen. Wesentlicher dürfte aber ein anderer Einfluß sein, daß nämlich — wie etwa beim  $\text{KMnO}_4$  — im Krystall Übergänge aus dem Grundzustande in angeregte Zustände stattfinden, die nach VAN VLECK einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus bedingen, der den Ionendiamagnetismus teilweise kompensiert. Vff. meinen, daß man mit dem Vergleich zwischen dem „berechneten“ u. dem „experimentellen“ Ionendiamagnetismus überhaupt vorsichtig sein müsse, da dieser VAN VLECKsche Paramagnetismus in allen Fällen vorhanden sein kann. (J. chem. Physics 3. 212—15. April 1935. Chicago, Univ.) KLEMM.

**N. Kürti und F. Simon,** *Versuche bei sehr tiefen Temperaturen, wie sie nach der magnetischen Methode erreicht werden.* I. Die Herstellung der tiefen Temperaturen. (Vorl. Mitteilungen vgl. C. 1935. I. 527. 1346. 2505.) Mit fl. He ist man bis 0,7° K gekommen. Die Vorbedingungen für die Anwendung der magnet. Methode werden ausführlich dargelegt (verhältnismäßig freie magnet. Dipole, tief liegende charakterist. Temp., Kenntnis des Entropieverlaufes in magnet. Feldern [vgl. Formeln im Original]). Die Endtemp. ist nach einer Näherungsformel proportional der Ausgangstemp. u. umgekehrt proportional dem anfänglichen Feld. Die abnorme Steigerung der Molarwärmen der paramagnet. Verbb. bei tiefen Tempp. muß in Betracht gezogen werden: am vorteilhaftesten wählt man eine Verb., deren charakterist. Temp. in dem Gebiet liegt, wo man zu arbeiten wünscht. Zur Best. der tiefsten Temp. müssen ganz neue Wege eingeschlagen werden. — Die Konstruktion des App. wird eingehend diskutiert, der Gang der Verss. ausführlich beschrieben. Verss. wurden angestellt mit Gd-Sulfat, Fe-NH<sub>4</sub>-Alaun u. Mn-NH<sub>4</sub>-Sulfat, deren  $\Theta_m$  tiefer liegt als das von Gd-Sulfat. Ferner, werden Cr-NH<sub>4</sub>-Alaun u. Gemische untersucht.  $\Theta_m$  für Fe-NH<sub>4</sub>-Alaun ist im Mittel 0,0613°. Die Endtemp. ist eine lineare Funktion von  $T_i/H_i$  ( $T_i$  = Ausgangstemp.  $H_i$  = Ausgangsfeld). Tiefste erreichte Temp. nach vorläufiger Temp.-Messung 0,038° K. — Für  $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist  $\Theta_m = 0,11^\circ$ . Tiefste erreichte Temp. 0,09° K. —  $\frac{1}{2}\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$   $\Theta_m = 0,21^\circ$ , tiefste Temp. 0,35° K. — Cr-NH<sub>4</sub>-Alaun  $\Theta_m = 0,095^\circ$ , tiefste Temp. 0,16° K;  $\Theta_m$  sinkt bei tieferen Tempp. — Mischkrystalle



von Mn- und Mg-NH<sub>4</sub>-Sulfat (Mn: Mg = 1: 20).  $\Theta_m = 0,08^\circ$ , tiefste Temp.  $0,05$  bis  $0,08^\circ$  K. Die magnet. Entropiedichte ist für diese Verbb. wenig verschieden. — Zunächst muß eine thermodynam. Basis für die sichere Messung der tiefsten Temp. geschaffen werden. Ein Arbeitsprogramm wird mitgeteilt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **149**. 152—76. 1/3. 1935. Oxford, Univ., Clarendon Lab.) W. A. ROTH.

J. Elston Ahlberg und Chester W. Clark, Die Wärmekapazität von  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$  von  $16$ — $300^\circ$  absolut. (Vgl. C. 1932. II. 2604.) Vff. arbeiten mit  $180$  g Salz auf wenige  $\infty$  genau, nur unterhalb  $30^\circ$  K ist die Unsicherheit größer. Bis  $200^\circ$  K stimmen die Zahlen gut mit den von GIAUQUE u. CLARK gefundenen überein.  $C_p$  ist bei  $16,06^\circ$  K  $2,60$ , bei  $296,50^\circ$   $139,72$ . (J. Amer. chem. Soc. **57**. 437—38. März 1935. Baltimore, Maryland, Leiden.) W. A. ROTH.

G. Ribaud, Änderung der spezifischen Wärmen vollkommener Gase mit der Temperatur. Das Theorem von der Gleichverteilung der Energie, das bei hohen Temp. als Grenzwert für die spezif. Wärme einer zweiatomigen Molekel bei konstantem Druck  $9/2 R = 8,94$  cal/Mol verlangt, kann nur als ziemlich grobe Näherung betrachtet werden u. bedarf gewisser Korrekturen. Die erste bezieht sich auf die Streckung der Molekel bei der Rotation unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft; die zweite auf die spektroskop. erwiesene Anharmonizität der Schwingungen, wogegen die EINSTEIN'sche Formel harmon. Schwingungen voraussetzt, u. 3. kann die Temperatursteigerung bei einem Teil der Molekeln Veränderungen in der Elektronenhülle herbeiführen. All dies verursacht eine beträchtliche Zunahme der spezif. Wärme ( $0,60$  cal/Mol bei O<sub>2</sub>,  $0,67$  cal/Mol bei H<sub>2</sub>,  $0,70$  cal/Mol bei OH,  $0,21$  cal/Mol bei N<sub>2</sub> u. CO je bei  $5000^\circ$  absol.). — Bei einer einatomigen Molekel nimmt die spezif. Wärme, die nach dem Energieverteilungssatz  $4,96$  cal/Mol beträgt, zu, sobald sich die Struktur der Elektronenhülle ändert, was z. B. beim Sauerstoffatom eine Zunahme der spezif. Wärme um  $0,22$  cal/Mol bei  $5000^\circ$  absol. bedingt. (J. Physique Radium [7] **6**. 55—64. Febr. 1935.) WOITINEK.

J. C. Southard und R. T. Milner, Spezifische Wärmen bei tiefen Temperaturen. V. Der Wärmeinhalt von Tricalciumphosphat zwischen  $15$  und  $298^\circ$  K. (IV. vgl. C. 1934. I. 1167.)  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> werden untersucht; da letzteres nur  $97,8\%$ ig. war, sind die Resultate um  $0,5\%$  unsicher. Die  $\beta$ -Form hat durchweg eine etwas geringere Wärmekapazität als die bei hohen Temp. stabile  $\alpha$ -Form. Die Gesamtentropie ( $0$ — $298,16^\circ$  K) der  $\alpha$ -Form ist  $57,58 \pm 0,16$ , die der  $\beta$ -Form  $56,40 \pm 0,38$  cal pro Mol u. Grad. Unterhalb  $25^\circ$  K ist  $C_p$  proportional  $T^3$ . (J. Amer. chem. Soc. **57**. 983—84. 7/6. 1935. Washington, Nat. Bur. of Stand. u. Bur. of Chem. and Soils, Fertilizer Investig.) W. A. ROTH.

L. Wertenstein, Dampfdruck und Kondensation von Radon bei tiefen Temperaturen. Das Verh. von Rn bei tiefen Temp. wurde untersucht u. der Dampfdruck bei verschiedenen Temp. gemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Kondensation von Rn nicht unter dem Gesichtspunkt eines Gleichgewichtes von Gasphase u. fester Phase betrachtet werden kann. Es wird ferner gezeigt, daß die Kondensation der Rn gewöhnlich ein sekundärer Effekt ist, bedingt durch die Ggw. kondensierbarer Verunreinigungen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **150**. 395—410. 1/6. 1935. Warschau, Free Univ. of Poland.) SENFTNER.

H. Essex und W. R. Kelly, Die Fugazitäten von Äthylalkohol und Wasser in ihren gasförmigen Mischungen. Abweichungen von den idealen Lösungen. 12 Gemische von  $99,80\%$ ig. A. u. W. werden bei  $152,9$ ,  $163,5$  u.  $173,9^\circ$  auf die Abweichungen vom idealen Gasgesetz untersucht (App. vgl. Original). Tabelliert wird  $RT/P - V = \alpha$ . Der Druckbereich ist  $1$  at bis fast zum Sättigungsdruck von W. Aus der ausgeglichenen PV-Molenbruch-Kurve werden die Abweichungen vom idealen Zustand berechnet. Bei  $1$  at gehören die Gemische in obigem Temp.-Bereich den Gasgesetzen. Ist der Molenbruch größer als  $0,2$ , so sind selbst bei den höchsten Drucken die Abweichungen  $< 2\%$ , bei ganz kleinen Molenbrüchen, wo die Ablesungen aus den Kurven unsicherer sind, treten bei höheren Drucken etwas größere Abweichungen auf. Bei  $1$  at kann man also mit den Molenbrüchen statt mit Aktivitäten rechnen. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 815—16. 8/5. 1935. Syracuse, N. Y., Univ., Bowne Hall of Chem.) W. A. ROTH.

### A<sub>3</sub>. Kolloidchemie. Capillarchemie.

S. M. Liepatoff und A. A. Morosow, Zur Lehre von den lyophilen Kolloiden. VII. I. Fraktionierung des Agar-Agars und Untersuchung der physikochemischen Eigenschaften der erhaltenen Fraktionen. (VI. vgl. C. 1935. II. 493.) Der bisher herrschenden



Meinung, daß Agar-Agar ein einheitliches Prod. darstelle, wird zugunsten der Theorie LIEPATOFFS (l. c. u. früher) gegenübergetreten. Diese Theorie besagt, daß die hochmolekularen Stoffe in wss. Lsgg. allgemein in mehrere Fraktionen zerfallen, die durch verschiedene Assoziationsgrade einer jeweils charakterist. Hauptvalenzkette bestimmt sind. [Agar-Agar wird hier unter verschiedenen Bedingungen dialysiert, u. aus den dabei gel. oder nicht gel. Anteilen werden einzelne Fraktionen erhalten, die tatsächlich in ihren hier untersuchten physikal.-chem. Eig. wie  $p_H$ , osmot. Druck, Quellung, Löslichkeit, Hydratationswärme kleine Unterschiede aufweisen. (Kolloid-Z. 71. 317—24. Juni 1935. Moskau, Lab. f. Physiko- u. Kolloidchem. des Lederinst.) ROGOWSKI.]

**Dieter Schmaltz**, *Zur Kolloidchemie der Zucker-Fettsäureverbindungen, insbesondere der Stearylglucose*. Aus Glucose u. Stearylchlorid in Pyridin-Chlf.-Lsg. erhaltenes „Glucosemonostearat“ gelatiniert temperaturreversibel in 3- u. mehr-%ig. Lsg. in Paraffinöl u. liefert in diesem gelöst haltbare Emulsionen mit W. vom W.-in-Öltyp. Die Gele in Paraffinöl sind thixotrop. Die starke emulgierende Wrkg. dieser u. ähnlicher Verbb. kann auf den ausgeprägt diphilen Bau zurückgeführt werden. (Kolloid-Z. 71. 234—35. Mai 1935. Leipzig, Kolloidabt. d. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) LECKE.

**L. Sabinina und L. Terpurow**, *Die Oberflächenspannung des Systems Schwefelsäure-Wasser*. In binären Systemen, in denen Verb.-Bldg. nur schwer zu erkennen ist (verwaschene Maxima in Schmelzdiagrammen etc.), bietet die Best. des Temp.-Koeff. vieler Eig. häufig eine wertvolle Unters.-Methode. Vff. wenden diese Methode bei der Unters. des Systems  $H_2SO_4$ - $H_2O$  an, indem sie die Temp.-Koeff. der Oberflächenspannung (gemessen nach der Steighöhenmethode) verschiedener Mischungen bei 10, 20, 30, 40 u. 50° bestimmen. Die Isothermen der Oberflächenspannung weisen ein flaches Maximum auf (z. B. bei 20 Mol-%  $H_2SO_4$  bei 50°), das sich mit steigender Temp. zu höheren  $H_2SO_4$ -Gehh. verschiebt; unter der Annahme der Konstanz des Temp.-Koeff. würde dies Maximum bei der 165°-Isotherme bei 33 Mol-%  $H_2SO_4$  liegen. Der Temp.-Koeff. der Oberflächenspannung weist ein deutliches Minimum bei 33 Mol-%  $H_2SO_4$  ( $= H_2SO_4 \cdot 2 H_2O$ ) auf, ohne daß andere Verbb. erkennbar wären. Auch die Kurve der Abweichungen der gefundenen Oberflächenspannung von der unter der Annahme der Additivität errechneten weist ein Maximum auf, das bei allen Temp. bei 33 Mol-%  $H_2SO_4$  liegt; je höher die Temp., desto größer sind die Abweichungen von der Additivität. (Z. physik. Chem. Abt. A. 173. 237—41. Juni 1935. Tomsk, Labor. f. analyt. Chem. d. Univ.) LECKE.

**H. N. Desai, D. B. Naik und B. N. Desai**, *Die Viscosität der Lösungen mittlerer und hoher Konzentration einiger Elektrolyte in Wasser, Methyl-, Äthyl- und n-Propylalkohol und Erörterung der Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Fluidität*. (Vgl. C. 1934. II. 1430. 1901.) Messung der Viscosität der folgenden Lsgg. von Elektrolyten:  $KJ$ ,  $NH_4J$ ,  $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $NaCl$ ,  $NaJ$  in W.;  $NH_4Cl$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $NaJ$  in Methanol;  $NH_4Cl$ ,  $KCl$ ,  $MgCl_2$  in A.;  $CaCl_2$ ,  $NaJ$ ,  $KCl$  in n-Propylalkohol. Die Chloride, Nitrate, Jodide von K u. von  $NH_4$  erniedrigen bei bestimmten Konz. die Viscosität des W.; in äußerster Verdünnung tritt immer Erhöhung der Viscosität ein in Einklang mit der elektrost. Theorie verd. Ionenlsgg. Die Viscosität des Methanols u. des A. wird nur durch  $KCl$  u.  $NH_4Cl$  erniedrigt, die Viscosität des n-Propylalkohols nur durch  $KCl$ . Vff. stellen eine 2-konstantige Formel für die Konz.-Abhängigkeit der Viscosität auf, die manche Bereiche der Messungen gut erfaßt. — Vergleich von Viscosität u. Leitfähigkeit zeigt, daß bei niederen Konz. die Leitfähigkeit stärker von der Konz. abhängt, bei höheren Konz. die Viscosität. (J. Univ. Bombay 3. Nr. 2. 109—20. 1934. Bombay, Phys. Lab. Wilson College.) EISENSCHITZ.

**Augusto Banchetti**, *Viscosität gemischter Salzlösungen*. II. *Gemischte Lösungen von Harnstoff und Urethan*. (I. vgl. C. 1934. II. 1103.) Die D. u. Viscosität bei 25° wird an Lsgg. gemessen, die Harnstoff u. Urethan für sich u. gemeinsam in verschiedenen Mischungsverhältnissen (Gesamtkonz. 0,5 u. 1 Mol auf 1000 g W.) enthalten. An den Ergebnissen wird die Anwendbarkeit von Berechnungsformeln geprüft. Allgemein ist zu sagen, daß in solchen Fällen, in denen die Viscositäten der reinen Lsgg. der zwei Komponenten lineare Funktionen der Konz. sind, die Viscositäten der gemischten Lsgg. nach der Mischungsregel oder nach folgender Formel berechnet werden müssen:  $\eta_s - 1 = f_1 (CU/100) + f_2 [C(100 - U)/100]$ , wobei  $\eta_s$  die Viscosität der gemischten Lsg.,  $f_1$  u.  $f_2$  die Konz.-Koeff. der Viscositäten der Einzellsgg. (nach  $\eta_1 - 1$  bzw.  $\eta_2 - 1$  berechnet),  $U$  die Konz. (in % g.-Moll.) der Komponente 1 in der gemischten Lsg.,  $C$  die Gesamtkonz. der gemischten Lsg. ist. Etwaige Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten lassen auf Rkk. zwischen den Kompo-



nenten schließen. Ist die obige Voraussetzung nicht gegeben, dann muß der Vers. zeigen, welche der beiden Formeln bessere Ergebnisse liefert. Für reine Harnstofflsgg. gilt  $\eta_1 = 1 + 0,0388 c$ , für reine Urethanolsgg.  $\eta_2 = 1 + 0,1764 c$ ,  $f_1$  u.  $f_2$  haben also in diesem Falle die Werte 0,0388 u. 0,1764. (Gazz. chim. ital. 65. 159—67. Febr. 1935. Pisa, Univ., Inst. f. physikal. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

**T. P. Papkova-Kwitzel**, *Über die Beeinflussung der Viscosität von Benzopurpurin- und Chrysopheninsolen durch Alkohol*. (Vgl. C. 1935. I. 1189.) Nach den Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit von OSTWALD u. QUAST (C. 1930. II. 3005) erfahren viele Farbstoffe in A.-W.-Mischungen eine Dispersitätserhöhung, deren Maximum in der ca. 50%ig. Mischung auftritt. Diese Messungen gestatten nur Rückschlüsse auf die Größe, nicht aber auf Form, Aufbau u. Stabilität der übermolekularen Aggregate, die jedoch aus Messungen der Strukturviscosität u. ihrer Veränderung gezogen werden können. — Chrysophenin u. Benzopurpurin sind nur wenig, u. zwar molekulardispers in A. l., in reinen A.-Lsgg. treten also keine gallertbildenden, ungerichteten Strukturen auf. Zugabe von A. zu W.-Lsgg. der Farbstoffe setzt die Strukturviscosität zunächst herab, auch die Viscosität selbst sinkt bis auf die des Lösungsm. herab; oberhalb einer gewissen A.-Konz. steigt die Viscosität wieder, die Lsgg. gehorchen aber dem HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz. Daraus geht hervor, daß A. in kleinen Mengen die Farbstoffe in echte Lsgg. überzuführen vermag, indem die geordneten Strukturen verschwinden; große Mengen von A. rufen die Bldg. von ungeordneten Aggregaten hervor, die bis zur Nd.-Bldg. führen kann. (Kolloid-Z. 71. 165—68. Mai 1935. Leningrad, Lab. f. Kolloidchemie d. Chem.-Technol. Inst.)

LECKE.

**Liu-Sheng Ts'ai** und **Tsung-Shih Lo**, *Untersuchungen über die Adsorption aus Lösungen*. III. *Die Adsorption der Pikrinsäure durch Silicagel*. (II. vgl. C. 1935. I. 1514.) Im Gegensatz zu den bisher von den Vff. gefundenen Fällen, in denen sich die Adsorptionsisothermen von Pikrin- u. Styphninsäure an Kohle aus mehreren, die LANGMUIRSche Gleichung für sich befolgenden Stücken zusammensetzte, verläuft die Isotherme der Pikrinsäure bei der Adsorption durch Silicagel kontinuierlich. Ferner ist der Sättigungswert, berechnet auf 1 g Adsorbens, weit geringer als an Kohle. Dies läßt sich so erklären, daß die Adsorption nicht unmittelbar an der Oberfläche des Silicagels erfolgt, sondern daß sich auf dessen Oberfläche erst eine W.-Schicht legt, die dann die Pikrinsäure aufnimmt. (J. Chin. chem. Soc. 3. 16—21. März 1935. Yenching Univ., Dep. of Chem.)

ROGOWSKI.

**G. Štadnikoff**, **K. Šsyskoff** und **A. Uschakowa**, *Über Huminsäuren*. Die aus der Adsorption von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  an Humussäure (vgl. C. 1929. I. 2311), die als eine Rk. zwischen den Carboxyl- u. den phenol. OH-Gruppen gedeutet wurde, für das Äquivalentgewicht der Humussäure errechneten Werte stimmen nicht mit den aus der Analyse der  $\text{NH}_4$ - u. Ca-Salze errechneten (SVEN ODÉN, Die Humussäuren, 2. Aufl., Dresden 1922) überein; deswegen war in Zweifel gezogen worden, ob die Phenolhydroxyle tatsächlich zu reagieren imstande sind. — Vff. zeigen, daß die Adsorption (Gleichgewicht nach ca. 3 Tagen) von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  durch Humussäure („Kasselbraun“) nach Methylierung der phenol. Hydroxyle (mit Diazomethan oder Dimethylsulfat) bedeutend geringer wird. Humussäurepräparate, in denen die Carboxylgruppen mit  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$  verestert sind, zeigen dieselbe Adsorption von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  wie reine Humussäure, was auf der Verseifung der Ester beruht (u. nicht auf einer von der Aktivität der COOH-Gruppen unabhängigen Adsorption), denn in den Lsgg. läßt sich  $\text{CH}_3\text{OH}$  nachweisen. Aus diesem Grunde ist auch die Adsorption an den mit Diazomethan u. Dimethylsulfat behandelten Präparaten gleich. Austauschadsorptionen verliefen ganz analog. — Lignin zeigt prinzipiell ein ähnliches Verh., jedoch verläuft die Gleichgewichtseinstellung an mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  verestertem langsamer; auch findet Verseifung der Ester, aber keine Spaltung der Äther während der Adsorption statt. Das Adsorptionsvermögen für  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  geht entsprechend dem Geh. an unverseifbaren Methoxylen zurück, bei Austauschadsorption mit  $\text{KNO}_3$  erhält man das gleiche Resultat. (Kolloid-Z. 71. 206 bis 214. Mai 1935. Moskau, Inst. f. Kohleforschung.)

LECKE.

## B. Anorganische Chemie.

**R. C. Hoather** und **C. F. Goodeve**, *Die Oxydation von schwefliger Säure*. I. *Die dilatometrische Versuchstechnik*. Um die Rk. zwischen  $\text{SO}_2$  u.  $\text{O}_2$  in wss. Lsgg. verfolgen zu können, haben Vff. einen App. gebaut, dessen Einzelteile u. dessen Verwendung ausführlich beschrieben werden. Von kleinen Einzelheiten, die geändert wurden, ab-



gesehen, entspricht der App. dem schon von RIIBER (vgl. C. 1928. I. 12) beschriebenen. Beobachtet wird die Vol.-Verminderung der Lsg. Die Anwendung der dilatometr. Unters.-Methode hat nach Vff. eine Reihe von Vorzügen, die besonders in den nur geringen Korrektionsgliedern liegen, deren Wert noch dazu einfach zu ermitteln ist. Aus dem Grunde nehmen Vff. auch an, daß die dilatometr. Vers.-Technik auch zum Studium anderer Rkk. Verwendung finden wird. (Trans. Faraday Soc. 30. 626—29. 1934.)

E. HOFFMANN.

**R. C. Hoather und C. F. Goodeve, Die Oxydation von schwefliger Säure. II. Die Bestimmung des Molarvolumens von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{SO}_3$  in verdünnter wässriger Lösung.** (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmen das scheinbare Äquivalentvol. der 3 Rk.-Teilnehmer  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  u.  $\text{SO}_3$  in wss. Lsg. u. bei den beiden Temp.  $30^\circ$  u.  $35^\circ$ . Zu den Verss. wird das in der I. Mitt. beschriebene Verf. angewandt (vgl. vorst. Ref.). Es ist jedoch bei Verwendung des dilatometr. Verf. sorgfältig darauf zu achten, daß die Gesamtkonz. der 3 an der Rk. beteiligten Stoffe immer unter 0,006-n. bleibt, weil im anderen Falle die gemessenen Werte zu ungenau werden u. zu großer Korrekturen demzufolge bedürfen. Die Rk. von  $\text{SO}_2$  u.  $\text{O}_2$  in wss. Lsg. unter Bldg. von  $\text{SO}_3$  ergibt immer eine Kontraktion, die dem Rk.-Verlauf proportional ist. Dies gilt für alle in der vorliegenden Unters. angewandten Konz., die sich für  $\text{O}_2$  von 0—0,004-n., beim  $\text{SO}_2$  zwischen 0,002-bis 0,006-n., u. für  $\text{SO}_3$  zwischen 0- u. 0,004-n. erstrecken. Das berechnete molare Vol. von  $\text{SO}_2$  u.  $\text{SO}_3$  ändert sich stark mit der Konz. Die Änderung von  $\text{SO}_2$  wird dahin ausgewertet, daß das scheinbare molare Vol. von undissoziiertem  $\text{H}_2\text{SO}_3$  57,5 ccm pro g-Mol beträgt, während das der Ionen  $\text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$  nur den Wert 36 besitzt. Bei den untersuchten Konz. schwankt das molare Vol. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 16—22 ccm pro g-Mol. — Die große Abhängigkeit der scheinbaren Äquivalentvoll. von der Konz. ist demnach auf eine Änderung des Ionisationsgrades der Säuren zurückzuführen. Die zwischen den scheinbaren Voll. der einzelnen Ionen auftretenden Differenzen sind relativ beträchtlich. (Trans. Faraday Soc. 30. 630—35. 1934.)

E. HOFFMANN.

**R. C. Hoather und C. F. Goodeve, Die Oxydation von schwefliger Säure. III. Katalyse durch Mangansulfat.** (II. vgl. vorst. Ref.) Die Oxydation von  $\text{SO}_2$  mit  $\text{O}_2$  ohne Katalysator verläuft bei den untersuchten Temp. von  $30$ — $40^\circ$  u. 0,001—0,01-n.  $\text{H}_2\text{SO}_3$  nur äußerst langsam u. unvollständig.  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  katalysiert die Oxydation, die in dessen Ggw. mit größerer Geschwindigkeit rasch bis fast zu Ende verläuft. Der Rk.-Grad ist Null in bezug auf die Rk.-Komponenten. Variation der anfänglichen  $\text{SO}_2$ -Konz. beeinflusst die Rk.-Geschwindigkeit scheinbar nicht, dagegen Zusatz von Mangansulfat, noch mehr Ferrosulfat, nur wenig auch  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Die homogene Natur der Rk. zeigt sich dadurch, daß die Rk.-Geschwindigkeit nicht durch Rühren oder durch Überziehen der Glaswände mit Wachs beeinflusst wird. Vff. nehmen unter Ausschluß jeder möglichen Wandrk. an, daß der Oxydationsvorgang einem Kettenmechanismus entspricht. Während der Einfluß der sich bildenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$  infolge der geringen Konz. nicht ins Gewicht fällt, verzögert ein Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vor Beginn der Oxydation die Rk.-Geschwindigkeit. Als Grund geben Vff. an, daß durch den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Zusatz die Dissoziation von  $\text{H}_2\text{SO}_3$  zurückgedrängt wird, die Rk.-Geschwindigkeit aber von der  $\text{SO}_3$ -Konz. abhängt. Das Ergebnis in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. wird bestätigt durch die starke Oxydationsbeschleunigung in Ggw. von NaOH. Temp.-Erhöhung beschleunigt die Rk., als krit. Inkrement berechnen Vff. 27 300 cal mit einem mittleren Fehler von  $\pm 4\%$ . Bei Zusatz von sehr geringen  $\text{MnSO}_4$ -Mengen ( $< 1 \times 10^{-5}$  Mol.) tritt eine Induktionsperiode bis zu 1 Stde. für die Oxydationsrk. auf. (Trans. Faraday Soc. 30. 1149—56. Dez. 1934. London, Univ. Coll., Sir WILLIAM RAMSAY Lab. f. anorgan. u. physikal. Chemie.)

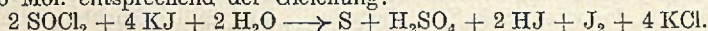
E. HOFFMANN.

**R. C. Hoather und C. F. Goodeve, Die Oxydation von schwefliger Säure. IV. Katalyse durch ein Mangan und Eisen enthaltendes Glaspulver.** (III. vgl. vorst. Ref.) Vollständig Fe- u. Mn-freies Glas, wie es zu den Verss. der III. Mitt. verwandt wurde, beeinflusst die Oxydationsgeschwindigkeit von wss.  $\text{SO}_2$ -Lsg. nicht. Vff. untersuchen nun, welche katalyt. Wrkg. gewöhnliches gepulvertes Flaschenglas, mit Mn- (ca. 5% berechnet als MnO) u. Fe- (ca. 3%, berechnet als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Geh. auf die Rk. zwischen  $\text{SO}_2$  u.  $\text{O}_2$  in wss. Lsg. hat. Die Rk.-Geschwindigkeit wächst proportional der angewandten Glaspulvermenge. Die Rk. ist von nullter Ordnung in den 150-ccm-Kugelgefäßen, in Gefäßen mit größerem Wandflächen/Vol.-Verhältnis dagegen von 1. Ordnung in bezug auf  $\text{O}_2$ . In Ggw. von NaOH ist die Rk.-Geschwindigkeit eng mit der  $\text{SO}_3$ -Konz. verknüpft (vgl. III. Mitt.). Die Oxydationsrk. gleicht in allen Phasen der mit  $\text{MnSO}_4$  beschriebenen. Vff. finden, daß geringe Mengen Fe u. Mn aus dem Glas von der sauren



Lsg. herausgel. werden, doch sind die Mengen so gering, daß sie nach den Resultaten der 3. Mitt. nicht für die Rk.-Beschleunigung verantwortlich erklärt werden können. Die katalyt. Wrkg. wird vielmehr so gedeutet, daß an der Oberfläche der Flaschenglasstücke bzw. -pulver anfänglich eine rasche Rk. zwischen  $\text{SO}_2$  u.  $\text{O}_2$  eine Verb. hervorbringt, die als homogener Katalysator wirkt, u. die Rk. in Form eines Kettenmechanismus auslöst. Ist der Katalysator einmal gebildet, vermindert auch ein Übergießen der Rk.-Lsg. in ein zweites vollständig  $\text{Fe-}$  u.  $\text{Mn-freies}$  Glasgefäß die Oxydationsgeschwindigkeit nicht mehr. (Trans. Faraday Soc. 30. 1156—61. Dez. 1934. London, Univ. Coll., Sir WILLIAM RAMSAY Lab. f. anorgan. u. physikal. Chem.) E. HOFF.

**A. Perret und R. Perrot**, *Die Einwirkung einiger zusammengesetzter Halogenverbindungen auf Alkalijodidlösungen*. Die an C- oder S-Atome gebundenen Cl-Atome sind nach Vff. häufig ausgezeichnet durch eine Leichtigkeit mit anderen Stoffen Rkk. einzugehen, die derjenigen ähnelt, die die freien  $\text{Cl}_2$ -Moll. besitzen. Wieviel solche reaktionsfähigen Atome vorhanden sind, läßt sich bestimmen, wenn man nach Vff. die einzelnen zu untersuchenden Substanzen mit Alkalijodidlsgg. reagieren läßt, u. dann die reagierte Menge jodometr. bestimmt. Vff. haben unter diesem Gesichtspunkt  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  untersucht. In Ggw. von  $\text{HCl}$  um die Hydrolyse zu verhindern oder mindestens einzuschränken, oxydieren die 2 Atome Cl im  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  auch 2 Äquivalente J'. Vff. geben an, daß bei geeigneter Temp. u. Konz. die Rk. quantitativ verläuft. Das Perchlormethylmercaptan,  $\text{CCl}_3\text{SCl}$ , verliert unter den gleichen Bedingungen 2 Atome Chlor u. setzt gleichzeitig 2 Äquivalente Jod in Freiheit. Die Ausgangsverb. wird in Thiophosgen umgewandelt. Thionylchlorid reagiert mit KJ nur unter Oxydation eines Äquivalents Jodid pro Mol. entsprechend der Gleichung:



Der Umwandlungsverlauf ist innerhalb enger Grenzen abhängig von der  $\text{HCl-Konz.}$ , sowie von dem Geh. an Jodid. Die Größe des Oxydationsvermögens der Cl-Atome in diesen Verb. überschreitet diejenige des Normalpotentials für Jod. Vff. haben in Übereinstimmung damit beobachtet, daß bei Einw. dieser gechlorten Verb. auf  $\text{LiBr}$  in Aceton das Br der Verb. ersetzt wird. Sulfurylchlorid zeigt den vorgenannten Verb. ähnliche Eig. Das Gleiche gilt für den Fall substituierter Sulfochloride. In Ggw. von Jodiden ist das Hauptrk.-Prod. das entsprechende Salz der Sulfinsäure, daneben tritt häufig Disulfon auf. Im Gegensatz dazu ist die Bldg. von Sulfinat quantitativ, wenn als Halogenverb. das Sulfochlorid des Trichlormethans zur Rk. verwandt wird. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1531—48. Nov. 1934. Mühlhausen, Höhere städt. Chemischule.) E. HOFFMANN.

**Gustav E. R. Schulze**, *Borarsenate*. (Vgl. C. 1935. I. 1839.) Die von SCHUMB u. HARTFORD (vgl. C. 1935. I. 1839) angegebenen Werte für die D. u. den Brechungsindex von Borarsenat,  $\text{BaAsO}_4$ , weichen beträchtlich von den schon früher vom Vff. bestimmten ab (vgl. C. 1933. II. 1839). SCHUMB u. HARTFORD geben für die D. des  $\text{BaAsO}_4$  den Wert 3,40 u. für den Brechungsindex, bezogen auf die D-Linie, 1,66 an, während nach Vf. D. 3,64—3,66 u. der Brechungsindex für  $w = 1,681$  u. für  $\epsilon = 1,690$  beträgt. Sowohl die von Vff. wie die von SCHUMB u. HARTFORD benutzten Materialien erwiesen sich als chem. vollkommen rein. Sie unterscheiden sich nur durch die Größe der Krystalle. Den höheren Werten von D. u. Brechungsindex entsprechen auch die größeren Krystallausbildungen. Vff. glauben, daß hiervon gut die Unterschiede in diesen Werten herrühren können. Es wäre aber auch noch möglich, daß überhaupt bei solch kleinen Krystallen, wie sie SCHUMB u. HARTFORD zur Verfügung standen, eine genaue Best. von D. u. Brechungsindex nicht mehr möglich ist. Als dritten, allerdings von ihm selbst für unwahrscheinlich gehaltenen Grund für die zutage getretenen Unterschiede diskutiert Vff. noch die Möglichkeit einer Existenz von 2 verschiedenen Modifikationen des  $\text{BaAsO}_4$ . (J. Amer. chem. Soc. 57. 883. 8/5. 1935. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Chemie.) E. HOFFMANN.

**P. W. Selwood**, *Die Trennung einiger seltener Erden*. Eu u. Yb lassen sich nach vorhergehender Red. durch Ausfällen als Sulfate von anderen seltenen Erden abscheiden. (Vgl. YNTEMA, C. 1931. I. 915.) Vff. fand nun, daß die Abtrennung des Eu u. wahrscheinlich auch das Yb viel leichter u. vollständiger erfolgt, wenn nicht das reine Sulfat gefällt wird, sondern wenn es mit  $\text{BaSO}_4$  zusammen niedergeschlagen wird. Aus dem Sulfatgemisch läßt sich das Eu-Sulfat leicht durch Behandeln mit wenig h. konz.  $\text{HNO}_3$  herauswaschen. Vff. hat auf diese Weise das Eu schnell u. vollständig aus einem Gemisch von Terbinerden isoliert. — Die Trennung des Nd u. Sm ist von Vff. ebenfalls untersucht worden. Ein Gemisch der wasserfreien Chloride wird mit  $\text{H}_2$  bei  $700^\circ$  be-



handelt. Dabei wird Sm-III zu Sm-II reduziert. Wird das so vorbehandelte Gemisch mit W. versetzt, so bilden sich aus dem  $\text{SmCl}_3$  die beiden Verbb.  $\text{SmCl}_3$  u.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , während das  $\text{NdCl}_3$  sich einfach löst. Das ausfallende  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  enthält nur wenig Nd-III eingeschlossen, jedoch ist für diesen Fall die von Vf. ausgeführte Trennungsmethode im Gegensatz zu der oben wiedergegebenen Isolierungsmethode des Eu den bis jetzt üblichen fraktionierten Fällungsmethoden keinesfalls überlegen. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1145. 7/6. 1935. Princeton, N. J., Univ., FRICKS Chem. Lab.) E. HOFFMANN.

**Elwyn G. Jones und F. G. Soper, Die Natur der Cerisulfate.** Es wurden die Stabilitätsgrenzen des wasserfreien Cerisulfat  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  u. des Tetrahydrats  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bestimmt. Löst man das Hydrat, das schwefelgelbe Farbe besitzt, in 75–100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so bildet es eine metastabile Lsg. u. es fällt das wasserfreie primelgelbe Sulfat aus. Löst man dieses in W., so bildet es ebenfalls eine metastabile Lsg.; bei Hinzufügen von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bilden sich zwei neue Sulfate  $\text{H}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$  — englischrot — u.  $\text{H}_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$  — orangefarben. Diese höheren Sulfate sind metastabil u. gehen allmählich in das wasserfreie Sulfat über. Es gelang nicht, genau die Zus. der Lsg. zu bestimmen, bei der das Tetrahydrat mit dem wasserfreien Sulfat im Gleichgewicht sich befindet; ungefähr liegt die Zus. der Lsg. zwischen 52 u. 62%  $\text{SO}_3$ . Elektrotitration von Cerisulfatlgg. ergab, daß das Salz in n.- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. teilweise hydrolyt. gespalten ist u. als  $\text{H}_3\text{Ce}(\text{OH})(\text{SO}_4)_3$  vorliegt. Weiter wurde die Farbintensität der Lsgg. von  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  in Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konz. mit einem LEITZsehen Colorimeter gemessen. Es wurde gefunden, daß die Intensität stark anwächst mit Ansteigen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konz. von 0,1–0,4-n., von da an jedoch mit weitersteigender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konz. konstant bleibt. — Es gelang nicht, die beiden höheren Sulfate rein zu isolieren, da sie beim Waschen mit Eg. sofort in das wasserfreie Salz übergehen. Analyse der feuchten festen Körper u. der Lsgg. führte zu den oben angegebenen Formeln. (J. chem. Soc. London 1935. 802–05. Juni.) GOTTFRIED.

**F. Trombe, Metallisches Gadolinium.** Vf. setzt seine Arbeiten über seltene Erden, speziell über deren Isolation fort. Es wird die Reindarst. von metall. Gd aus seinem Chlorid beschrieben. Der Vorgang beruht im wesentlichen darauf, daß elektrolyt. ein Gemisch von den seltenen Erchloriden u. Alkalichloriden, oberhalb der Schmelztemp. des Gemisches in eine Legierung von Cd u. dem seltenen Erdmetall umgesetzt wird. Diese Legierung dissoziiert bei hohen Temp. im Vakuum wieder in die einzelnen Elemente, von denen sodann das Cd überdest., während das seltene Erdmetall in dem Mo-Schiffchen als feste, zusammengebackene M. zurückbleibt, die Cd-frei ist. Zur Darst. des Gd verwandelt Vf. das als Ausgangssubstanz vorliegende Oxyd erst in das Chlorid. Das der Elektrolyse unterworfen Gemisch hat eine Zus. von 44%  $\text{GdCl}_3$ , 44% KCl u. 12% LiCl. Elektrolysiert wird bei 625–675°, wobei die Temp. gegen das Ende der Elektrolyse langsam gegen den letztgenannten Wert hin ansteigt. Die elektr. Daten sind 10 V u. 7–8 Amp. Elektrolysendauer ungefähr 15 Min. Die entstehende Gd-Cd-Legierung darf nicht mehr als 6% Gd enthalten, weil sonst das Gd nur schwer u. unter beträchtlichem Verlust aus der Legierung zu isolieren ist. Das Cd wird bei 1230–1240° aus der Legierung abdest. Das zurückbleibende Gd ist Cd-frei. Es enthält als Verunreinigung nur noch 0,7% Si u. 0,03–0,025% Fe. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 660–64. April 1935. Chem. Inst., Hochtemp.-Lab. v. Prof. G. URBAIN.) E. HOFF.

**H. D. Dakin, Reineckesalz.** Zugabe von  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu geschmolzenem  $\text{NH}_4\text{CNS}$  bei 160° ergibt in 52–57% Reineckesalz,  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_4)_2(\text{SCN})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Daneben entsteht in ca. 33–34% Ausbeute ein hauptsächlich aus Morlandsalz, dem Guanidinsalz des Reineckesalzes, bestehender, in W. von 60° unl. Rückstand. (Organ. Syntheses 15. 74–76. 1935.) BEHRLE.

**Louis Bouchet, Die Eigenschaften eines Zinks von außerordentlicher Reinheit, verglichen mit den Eigenschaften anderer Zinkproben.** Vf. untersucht sehr reines Zn u. vergleicht es mit anderen Zn-Proben. Das reinste Zn ist sehr widerstandsfähig gegen Lsgg. von HCl u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Im Gegensatz dazu löst es sich sehr schnell in konz.  $\text{HNO}_3$ . In 2-mal destilliertem W. behält es sein Gewicht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1535–36. 29/4. 1935.) GAUDE.

**J. W. Hogarth, Eine Bemerkung über die Zersetzung von Kobaltamalgam.** Kobaltamalgam wird hergestellt durch Elektrolyse einer  $\text{CoSO}_4$ -Lsg. unter Verwendung einer Hg-Elektrode. Vf. teilt folgende Beobachtung über die Zers. des so hergestellten Amalgams mit: Wird das freie Hg durch Filtration durch Glacéleder entfernt u. der zurückbleibende feste Rückstand sodann der Luft ausgesetzt, so erfolgt in kurzer Zeit Zers. des silberglänzenden Amalgams unter Bldg. von schwarzen Flocken u. metall.



Hg-Tröpfchen. Das sich bildende Hg enthält nach einigen Stdn. nur noch spurenweise Co. Die Zers.-Geschwindigkeit des Amalgams steigt mit der Konz. des Co in dem anfänglichen Amalgam. — Der sich bildende schwarze Puder ist unl. in W., Co-haltig, entwickelt beim Behandeln mit verd. HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Wasserstoff, aber kein  $\text{Cl}_2$  mit HCl. Reines, trockenes  $\text{H}_2$  über die schwarze Substanz geleitet, ergibt neben gewöhnlichem W. nur graues, metall. Co. Vf. schließt aus all diesen Eigg., daß sich bei der Zers. ein Co-Suboxyd gebildet hat. — Das Co-Amalgam selbst stellt eine silberglänzende, in Hg unl. verhältnismäßig leichte M. dar. In Wasserstoffatmosphäre ist es stabil, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stabilisiert das Amalgam wesentlich. (J. Proc. Roy. Soc. New-South-Wales 68. 153. 1935. Sydney, Techn. College, Abt. Chem.) E. HOFFMANN.

**Robert Höltje und Johannes Beckert**, *Die Löslichkeit von Kupfersulfid in Alkalipolysulfidlösungen*. Vff. messen die Löslichkeit von CuS in Na- u. K-Polysulfid auf analyt. Wege. Sie stellen fest, daß die Löslichkeit stark durch die Schwefelungsstufe des Alkalipolysulfids beeinflusst wird u. stark zunimmt, wenn der Geh. an Polysulfidschwefel wächst. Steigende Konz. u. steigende Temp. bewirken ebenfalls Zunahme der Löslichkeit. K-Polysulfid löst mehr CuS auf als das entsprechende Na-Salz. (Z. anorg. allg. Chem. 222. 240—44. 30/3. 1935. Freiberg, Sachsen, Chem. Lab. d. Bergakademie.) GAEDE.

**D. G. Nicholson und J. H. Reedy**, *Die explosive Reaktion von Wismut mit Perchlorsäure*. Wenn Bi mit 70%/ig.  $\text{HClO}_4$  bei Tempp. unterhalb  $100^\circ$  erhitzt wird, dann löst sich das Metall sehr langsam in der Säure auf. Bei  $110^\circ$  ungefähr bildet sich jedoch sehr schnell ein brauner Beschlag auf dem Metall, der bei weiterem Erhitzen heftig explodiert. Als Ursache dieser Explosion werden nun von Vff. verschiedene Möglichkeiten diskutiert: Abzulehnen sind folgende Erklärungsmöglichkeiten: 1. Die Bldg. irgendeiner metastabilen Form des Bi. Bei Behandlung mit irgendwelchen anderen starken Säuren explodiert nämlich Bi keineswegs. 2. Auch die Bldg. von Bi-Perchlorat als Ursache der Explosion ist abzulehnen. Von Vff. dargestelltes Perchlorat ist in keiner Weise explosiv. 3. Eine Bldg. von wasserfreier Perchlorsäure infolge einer etwaigen Entwässerung der Säure durch Bi-Perchlorat kommt für die Explosion nicht in Frage. 4. Chlorsäure oder  $\text{ClO}_2$  bilden sich nicht als Nebenprodd., können also deshalb auch nicht für die heftige Rk. verantwortlich gemacht werden. 5. Verunreinigungen scheinen keine Rolle zu spielen, denn die Explosion erfolgt auch bei vollkommen reinen Substanzen. 6. Gemische von Perchlorsäure u. Na-Bismutat können ohne zu explodieren, miteinander erhitzt werden. Ein etwa auftretendes 5-wertiges Bi dürfte deshalb ebenfalls nicht die Ursache sein. Dagegen ist ganz sicher die explosive Eigg. mit dem braunen Beschlag verbunden, der sich auf dem Bi bildet, wenn es mit  $\text{HClO}_4$  erhitzt wird. Wie Vff. an den ausgeführten Verss. zeigen, ist dieses braune Prod. sehr instabil. Es konnte deshalb von Vff. nicht in reiner Form isoliert werden, ebensowenig konnten Vff. eine einwandfreie analyt. Best. dieser Substanz vornehmen. Die Hauptrk. entspricht aber der Gleichung:  $8 \text{ Bi} + 24 \text{ HClO}_4 \rightarrow 7 \text{ Bi}(\text{ClO}_4)_3 + \text{BiCl}_3 + 12 \text{ H}_2\text{O}$ . Vff. schließen nicht aus, daß evtl. Zwischenrkk. eintreten können. (J. Amer. chem. Soc. 57. 817—18. 8/5. 1935. Urbana, Illinois, Univ., Chem. Abt.) E. HOFFMANN.

**M. Picon**, *Darstellung und Eigenschaften der Gold-I-Thiosulfate des Chinins, des Ammoniums und des Calciums*. Es werden ausführliche Angaben über die schon C. 1935. I. 1027 referierten Salze sowohl in bezug auf ihre Darst., als auch ihre physikal. Eigg. u. die chem. Rkk. derselben gemacht. Über die Darst. ist dem l. c. referierten nichts hinzuzufügen. — Die physikal. Eigg.: 1. das Aurothiosulfat des Chinins; amorph bis mikrokristallin, schwach gelb bis rein weiß gefärbt; — 2. das Aurothiosulfat des Ammoniums: feste, weiße, amorphe, sehr wenig in den üblichen Lösungsm. l. Substanz, ll. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; — 3. das Ca-Salz: Eigg. wie 2., hygroskop. — Gegenüber Erhitzen ist 1. bei  $100^\circ$  an Luft sehr beständig, wird im Vakuum auch bei  $150^\circ$  nicht zers., oberhalb  $150^\circ$  färbt sich die Substanz allerdings unter leichter Gasentw. braun. Für das Ammoniumsalz gilt, daß es allgemein gegenüber Wärmeeinflüssen ziemlich wenig stabil ist. An Luft verliert es schon bei  $100^\circ$  an Gewicht u. färbt sich dunkel. Dagegen ist das Ca-Salz bei  $100^\circ$  an Luft durchaus beständig u. erleidet erst im Vakuum bei ungefähr  $200^\circ$  unter Gasentw. Zers., bei  $250^\circ$  färbt es sich schwarz. — Die chem. Beeinflussung durch Oxydationsmittel u. Red.-Mittel wurde schon C. 1935. I. 1027 referiert. — Nachzutragen ist noch, daß das Chininsalz auch vom therapeut. Gesichtspunkt nach Vf. von Interesse sein dürfte, ebenso wie die Aurothiosulfate, die durch Fällung einer Lsg. von Na-Aurothiosulfat mit Lsgg. von den Chlorhydraten des Morphins, des Narkotins, den Sulfaten



des Kodeins, des Cinchonidins, des Strychnins, des Atropins entstehen. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 641—52. April 1935.) E. HOFFMANN.

[ukrain.] O. Ch. Batalin, Anorganische Chemie. Kiew: Dershmedwidaw 1935. (IV, 264 S.) Rbl. 4.80.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

V. M. Goldschmidt und L. W. Strock, *Zur Geochemie des Selsens*. II. (I. vgl. C. 1933. I. 3912.) Eingangs wird ausführlich die analyt. Best. des Se erläutert. Von sämtlichen untersuchten Proben wurde der S- u. Se-Geh., sowie das Verhältnis S:Se bestimmt. Die Verss. ergaben folgendes: In Meteoriten liegt das Gewichtsverhältnis S:Se zwischen 3000 u. 4000, in den Magnetkiesausscheidungen bas. Tiefengesteine bei etwa 7000:1. Die Unters. von pneumatol. u. hydrothermalen Sulfiderzen u. Arseniden ergab, daß pneumatolyt. u. hochhydrothermale Erze offenbar mehr Se im Verhältnis zum S enthalten, als die mittel- u. tiefhydrothermalen Bildungen. Weiterhin wurde das Verhältnis S:Se im Meerwasser u. Sedimentgesteinen bestimmt. Im Meerwasser beträgt das Verhältnis 232 000, in tonig u. tonigsandigen Sedimentgesteinen ~ 4000, in Kalksteinen > 14 000. Unters. von Eisendisulfid aus Sedimentgesteinen erwiesen sich als sehr arm an Selen. Einige Vorkommen, in denen Cu in sulfid. Bindung vorkommt, zeigen, daß zusammen mit Cu-Erzen in sedimentären Sulfidlagerstätten größere Mengen von Se, bezogen auf S, angereichert werden als sonst in sedimentären Sulfiden. Weiter konnte festgestellt werden, daß, verglichen mit S Se in oxyd. Eisen- u. Mangansedimenten stark angereichert wird. In der marinen Salzsedimentation ist S:Se > 500 000 u. in der „Caliche“ der Salpeterlagerstätten von Chile 8000. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. IV. [N. F.] 1. 123—42. 1935. Göttingen, Mineralog.-petrograph. Inst., Univ.) GOTTFRIED.

E. Minami, *Selengehalte von europäischen und japanischen Tonschiefern*. Es wurden analyt. mit besonderer Berücksichtigung des Se-Geh. untersucht: 1. 36 europäische paläozoische Tonschiefer, 2. 14 japan. paläozoische Tonschiefer, u. 3. 10 japan. mesozoische Tonschiefer. Die S- u. Se-Gehh. im Mittel betrugen bei 1. 0,32% S, 0,000 12% Se, bei 2. 0,12% S u. 0,000 024% Se, u. bei 3. 0,20% S u. 0,000 038% Se. Im Gesamtdurchschnitt der untersuchten Tonschiefer beträgt das Mengenverhältnis S:Se ~ 4000, das Verhältnis der Atomzahlen ~ 10 000. — Die japan. paläozoischen Tonschiefer stammten von Honschu, 9 von den mesozoischen von Honschu u. einer von Tschuschima. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. IV. [N. F.] 1. 143—45. 1935. Göttingen, Mineralog.-petrograph. Inst., Univ.) GOTTFRIED.

P. I. Lebedew, *Zur Geochemie des Mangans in West-Sibirien*. Geochem. Unterss. der Migration von Mn in den Gesteinen von Alatau. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 2. 422—26. 1934. Leningrad, Akademie d. Wiss. Petrograph. Inst.) KLEVER.

P. I. Lebedew und A. P. Lebedew, *Zur Geochemie des Titans und Vanadins in Westsibirien. Ashin-Gabbro-Komplex von Oiroiten*. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 3. 294—300. 1934. Leningrad, Akad. d. Wissenschaften, Petrograph. Inst.) KLEVER.

Karl Heinz Ide, *Über eine neue Synthese von Langbeinit, Vanthoffit und Polyhalit*. Die Anwendung von einem neueren chem. Verf., nämlich der Rkk. im festen Zustand infolge Diffusion, ohne Mitwrkg. von Schmelzen u. wss. Lsgg., auf Spezialgebiete der Lagerstättenforschung, brachte Vf. zu bemerkenswerten Resultaten. Es gelang so, Salzmineralien ohne Wrkg. von Schmelzen u. wss. Lsgg. darzustellen u. damit eine Reihe von Salzmetamorphosen zu klären, die mit den bisherigen Vorstellungen nicht zu deuten waren. Die Nachweise für die Salzdarst. wurden vorwiegend röntgenograph., teilweise auch mkr. geführt. — Krystallwasserfreie bzw. -haltige Sulfate von K, Na u. Ca reagieren mit  $MgSO_4$  im günstigsten Falle schon bei 80° unter Bldg. von Langbeinit,  $K_2SO_4 \cdot 2 MgSO_4$ , Vanthoffit,  $3 Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$  u. Polyhalit,  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2 CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ . Bei der Entstehung wasserfreier Verbb. ist das Heptahydrat des  $MgSO_4$  reaktionsträger als das nach Erhitzen bis 400° quantitativ entwässerte  $MgSO_4$ . Die für alle genannten Mineralien erforderliche gleiche Minimaltemp. in der Nähe von 80° berechtigt, nach Vf., zu der Annahme, daß die treibende Kraft von der Komponente  $MgSO_4$  ausgehe, die zu Diffusion in andere Sulfate besonders befähigt sei. — In stark gepreßten Gemengen liegt die untere Temp.-Grenze der nachweisbaren Rk.



tiefer als in ungepreßten. — Der Einfluß des vor dem Erhitzen ausgeübten Druckes (Pressen) wird vom Vf. auf 2 Ursachen zurückgeführt. 1. erfolgt eine bessere Berührung der Teilchen des Pulvers; 2. werden die Krystalle deformiert u. sind in diesem Zustande wahrscheinlich ebenso fähig zu Rkk. wie normalerweise geeignet zur Rekristallisation. — Eine Best. des prozentualen Umsatzes jeder einzelnen Synthese ist infolge der Eigenart der Verff. u. der Objekte noch nicht möglich. Die röntgenograph. Methode ist aus Gründen der Wachstumsformen der Verbb. hierzu nur bedingt geeignet. — Rkk. zwischen  $\text{KCl}$  u.  $\text{MgSO}_4$  können nicht eindeutig ausgelegt werden. Beide möglicherweise auftretenden Salze, *Langbeinit*,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{MgSO}_4$ , u. *Anhydrokainit*,  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4$ , erzeugen sehr ähnliche Röntgeninterferenzbilder. — Vorbedingung zur *Polyhalit*darst. bei  $80^\circ$  war in allen Fällen Erhitzen des Ausgangsmaterials im abgeschlossenen Raum (Druckbombe). — Verss. auch *Glauberit*,  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ , u. *Glaserit*,  $3 \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ , durch Erhitzen der Komponenten darzustellen, gelangen nicht. Dies gilt sicher für die erste Substanz. Der trigonale *Glaserit* unterschied sich röntgenograph. vom pseudotrigonalen  $\text{K}_2\text{SO}_4$  nur wenig, so daß die Klärung der Frage nach der Rk.-Fähigkeit zwischen  $\text{K}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nicht möglich war. — Vf. weist zum Schluß hin auf die allzu häufige Verwendung von Laugen zur Deutung der Mineralumwandlungen in den Salzlagerstätten. Die aufgefundenen neuen Synthesen von *Langbeinit*, *Vanthoffit* u. *Polyhalit* bieten dagegen andere, bisher noch nicht beachtete Erklärungsmöglichkeiten. — Die Unters. der laugenfreien Synthesen der Salze steht erst in den Anfängen u. es ist erst, wenn durch eine Fülle von Beobachtungsmaterial diese neue Betrachtungsweise wesentliche Erweiterungen erfahren hat, ihre Anwendung auf die geotherm. Metamorphosen möglich. — An einigen natürlichen Beispielen von Pseudomorphosen wird vom Vf. am Schluß der Anwendungsbereich der Synthesen erläutert. (Kali, verwandte Salze, Erdöl 29. 83—86. 93—96. 103—05. 15/4. 1935. Kiel.) E. HOFFMANN.

I. Parga-Pondal und M. de la E. Fraga-Padin, *Chemismus des lithiumhaltigen Pegmatits von Goyds (Lalín)*. Der Geh. an  $\text{Li}_2\text{O}$  ist bei dem untersuchten Pegmatit 5,55% im Spodumen, 0 im Muscovit, 1,20% im gesamten Gestein. Nach den NIGGLI-Parametern handelt es sich um einen oligoklas. Albit von etwa demselben Chemismus wie die trondhjemit. u. granit.-alkal. Magmen. Im ursprünglichen Magma fehlen offenbar andere mineralisierende Elemente wie B, Mg, P, F usw. neben Li. Das Verhältnis  $\text{Li}/\text{Na} = 0,121$  ist in dem untersuchten Gestein 6-mal größer als im Durchschnitt der Erdrinde u. erheblich größer als in einigen zum Vergleich angeführten Mineralwässern von magmat. Ursprung. (An. Soc. españ. Física Quím. 32. 1011—20. Sept./Okt. 1934. Santiago de Galicia, Univ., Geochem. Labor.) R. K. MÜLLER.

## D. Organische Chemie.

### D1. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Celestino Ruiz, *Die Elektronentheorie der Valenz in der organischen Chemie*. Zusammenfassende Darst. der Probleme. (Chemia [Rev. Centro Estud. Doctorado Quím.] 9. 225—51. 10. 1—18. März 1935.) R. K. MÜLLER.

Giulio Natta, M. Baccaredda und R. Rigamonti, *Die Elektronenstrahleninterferenzen bei der Bestimmung der Gitterstruktur organischer Substanzen*. (Vgl. C. 1934. II. 522. 3058. 1935. I. 3142.) Organ. Substanzen zeigen im Gegensatz zu anorgan. oft mangelhafte Übereinstimmung zwischen Röntgen- u. Elektronenspektrum u. Verschiedenheiten in den mit Elektronenstrahlen erhaltenen Gitterkonstanten. Bei einer großen Anzahl hochpolymerer organ. Stoffe (verschiedene Polyvinylester, Hydrokautschuk, Dupren, Seide, verschiedene Celluloseester) finden sich Identitätsperioden von 4,98—5,00 u. von 7,47—7,53 Å; erstere entspricht der Länge einer Paraffinkette von 4 C-Atomen, letztere einer Seitenlänge der rhomb. Paraffinzelle n. zur Kettenrichtung. Da Vff. bei ihren Verss. sorgfältig auf Abwesenheit von Verunreinigungen geachtet haben, kann es sich nur um Bestandteile der Stoffe selbst (etwa krystalline Teilchen in amorpher M.) oder um minimale Spuren handeln, die dieses gewöhnliche „Photogramm A“ liefern, das bei freie OH-Gruppen enthaltenden Stoffen nicht entsteht. Es wird gezeigt, daß es sich tatsächlich um ganz dünne, vermutlich bimolekulare Schleier von Fettstoffen handelt, die an der Oberfläche der Präparate adsorbiert sind u. nur durch besondere Maßnahmen ferngehalten bzw. entfernt werden können. Werden diese angewandt (vor allem sorgfältige Vermeidung jeder Berührung mit der Hand), dann erhält man Photogramme von ganz anderem Typ, die, mindestens bei Cellulose-



derivv., mit den Röntgendiagrammen völlig übereinstimmen („Photogramme B“). (Gazz. chim. ital. 65. 182—98. 4 Tafeln. Febr. 1935. Pavia, Univ., Inst. f. allgem. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

**K. Lark-Horovitz und E. P. Miller**, *Röntgendiagramme von flüssigen und festen Glycerinfilmen*. Aufnahmen mit an NaCl monochromatisierter Cu-K $\alpha$ -Strahlung von fl. Glycerin u. bei  $-80^{\circ}$  festem Glycerin ergaben kein Schärfwerden der Interferenzen des festen Glycerins. Die Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Annahme, daß festes Glycerin ein Glas bildet, dessen Moll. wie in einer Fl. ungeordnet verteilt sind. (Physic. Rev. [2] 47. 813. 15/5. 1935. Purdue Univ.) GOTTFRIED.

**Eduard Hertel und Eugen Dumont**, *Molekülbau und Krystalsymmetrie. Feinstrukturanalyse des 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretriäthylesters. 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretriäthylester (Trimesinsäureester)* krystallisiert hexagonal mit  $a:c = 1:1,82$ . Aus Bzl. feine Nadeln, selten gut ausgebildete sechseitige Prismen. F. 134—135 $^{\circ}$ . Aus Dreh. u. WEISZENBERG-Aufnahmen ergab sich  $a = 11,3$ ,  $c = 20,1$  Å,  $a:c = 1:1,78$ . Mit D. 1,35 findet man als Anzahl der Moll. in dem Elementarprisma  $z = 6$ . Interferenzen von 0 0 0 l treten nur auf für l mod. 6. Raumgruppen können danach sein  $C_6^2$ ,  $C_6^3$ ,  $D_6^2$ ,  $D_6^3$ . Lauediagramme parallel [0 0 0 1] zeigen die Symmetrie  $C_6$ . Es wird hieraus geschlossen, daß die Krystalle teils der Raumgruppe  $C_6^2$ , teils der Raumgruppe  $C_6^3$  angehören, ein Teil der Krystalle enthält demnach Rechts-, der andere Linksdrehungsachsen. Es wird vermutet, daß selbst im Einzelkrystall längs der Hauptachse die beiden Formen miteinander abwechseln. Die Symmetrie des Mol. im Gitter ist  $C_1$ . Aus den Intensitäten von 0 0 0 l folgt, daß die Netzebenen 0 0 0 l dicht belegt sind, u. zwar liegen wahrscheinlich die verhältnismäßig ebenen Moll. in diesen Ebenen. (Z. physik. Chem. Abt. B. 29. 112—16. Juni 1935. Bonn, Chem. Inst., Phys.-chem. Abt. Univ.)

GOTTFRIED.

**J. Monteath Robertson**, *Die Struktur von Benzochinon. Eine quantitative Röntgenuntersuchung*. Benzochinon krystallisiert monoklin holoedr. die Kantenlängen des Elementarkörpers sind  $a = 7,03$ ,  $b = 6,79$ ,  $c = 5,77$ ,  $\beta = 101,0^{\circ}$ . Raumgruppe  $C_{2h}^6 - P 2_1/a$ . In der Zelle sind 2 Moll. enthalten. Dreh. u. Schwenkaufnahmen um die drei Hauptachsen mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung u. Photometrierung der Filme; Ionisationsmessungen mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung. FOURIER-Analyse mit Projektion parallel den drei Hauptachsen. Das Molekül ist folgendermaßen in dem Gitter orientiert: Bezeichnet man mit  $\alpha_A$ ,  $\beta_A$ ,  $\gamma_A$  die Winkel, die die Verbindungslinie der C-Atome 2,4 mit der a-, b-Achse u. der zu a u. b senkrechten Achse macht, mit  $\alpha_B$ ,  $\beta_B$ ,  $\gamma_B$  die entsprechenden Winkel, die die Verbindungslinie der O-Atome zeigt u. mit  $\alpha_C$ ,  $\beta_C$ ,  $\gamma_C$  die Winkel, die die zu B u. der A B-Ebene senkrechte Richtung mit den Achsen bildet, so ist  $\alpha_A = 70,6^{\circ}$ ,  $\beta_A = 98,6^{\circ}$ ,  $\gamma_A = 21,3^{\circ}$ ,  $\alpha_B = 78,8^{\circ}$ ,  $\beta_B = 36,9^{\circ}$ ,  $\gamma_B = 55,4^{\circ}$ ,  $\alpha_C = 74,2^{\circ}$ ,  $\beta_C = 126,9^{\circ}$ ,  $\gamma_C = 41,2^{\circ}$ . Sämtliche Atome liegen in der allgemeinsten Punktlage mit den Koordinaten  $\pm (x y z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z)$  mit den Parametern  $C_1$   $x = 0,101$ ,  $y = -0,0306$ ,  $z = 0,228$ ,  $C_{11}$   $x = 0,067$ ,  $y = 0,180$ ,  $z = 0,153$ ,  $C_{111}$   $x = -0,0445$ ,  $y = 0,186$ ,  $z = -0,096$ ,  $O$   $x = 0,116$ ,  $y = 0,314$ ,  $z = 0,267$ . Die Moll. sind eben u. liegen fast genau in den (2 0  $\bar{1}$ )-Ebenen. Der Ring selbst ist kein reguläres Sechseck, der Abstand der C-Atome 1—2 ist 1,50, der 2—3 1,32 Å, der Winkel beim C-Atom 1  $109^{\circ}$  u. der beim C-Atom 2  $125^{\circ}$ . Der Abstand C—O beträgt 1,14 Å. Der kürzeste Abstand C—C benachbarter Moll. ist 3,44, derselbe zwischen C—O 3,36 u. der zwischen O u. O 3,62 Å. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 150. 106—28. 1/5. 1935. London, Davy Faraday Labor.)

GOTTFRIED.

**Zensuke Muro**, *Unterschied in den Röntgendiagrammen einiger Isomerer*. Es wurden eine Reihe von teils einfach isomeren, teils opt.-akt. Fl. röntgenograph. untersucht (in der folgenden Aufstellung gibt die Zahl nach den einzelnen Stoffen den Netzebenenabstand des Hauptringes in Å an): 1. d-, l- u. d,l-Pinen,  $C_{10}H_{16}$ , 5,66 Å, 2. d-, l- u. d,l-Limonen,  $C_{15}H_{24}$ , 5,42 Å, 3. Terpinolen,  $C_{10}H_{16}$ , 5,37 Å, 4. d,l- $\alpha$ -Phellandren,  $C_{10}H_{16}$ , 5,08 Å, 5. d-Campher (fest),  $C_{10}H_{16}$ , 5,59 Å, 6. d-Pinen + d,l-Limonen, 5,54 Å, 7. l-Menthon,  $C_{10}H_{18}O$ , 5,01 Å, 8. Linalool,  $C_{10}H_{18}O$ , 4,76 Å, 9. Geraniol,  $C_{10}H_{18}O$ , 4,60 Å, 10. d,l-Fenchon,  $C_{10}H_{16}O$ , 5,49 Å, 11. Citral,  $C_{10}H_{16}O$ , 4,54 Å, 12. Eugenol,  $C_{10}H_{12}O_2$ , 5,42 Å, 13. Isoeugenol,  $C_{10}H_{12}O_2$ , 3,72 Å, 14. Safrol,  $C_{10}H_{10}O_2$ , 4,45 Å, 15. Isosafrol,  $C_{10}H_{10}O_2$ , 4,02 Å. Es ergibt sich demnach, daß die opt.-akt. Isomeren unter sich gleiche Netzebenenabstände u. ebenfalls gleiche Intensitätsverteilung der Interferenz haben, während die einfachen Isomeren sich z. T. beträchtlich in ihren Abständen unterscheiden. Aufnahmen bei höheren Temp. bedingen bei den einzelnen Stoffen Vergrößerung des Netzebenenabstandes, so wächst er bei d-Pinen von 5,66 Å bei  $13,6^{\circ}$  auf 5,92 Å bei



163,0°. Weiter wurde d-Pinen auf über 200° erhitzt, wo es in Dipenten übergeht u. nach Abkühlung röntgenograph. untersucht. Nach Erhitzen auf 180° war der Netzebenenabstand 5,66 Å, nach Erhitzen auf 200° 5,60 Å u. nach Erhitzen auf 250° 5,42 Å. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 18. 79—82. März 1935. Osaka, Lab. of Applied Science, Univ. [Orig.: engl.] GOTTFRIED.

**J. Monteath Robertson**, *Röntgenanalyse der Struktur des Dibenzyls. II. Fourieranalyse.* (I. vgl. C. 1935. I. 1853.) FOURIER-Analyse mit Projektion parallel der *a*-, *b*- u. *c*-Achse ergab nur eine geringfügige Änderung der Lage der Moll. im Gitter gegenüber I. (I. c.). Folgende Parameter wurden gefunden: CH<sub>2</sub> *x* = 0,0278, *y* = 0,0975, *z* = -0,0320, C *x* = 0,146, *y* = 0,151, *z* = 0,115, CH<sub>I</sub> *x* = 0,165, *y* = 0,342, *z* = 0,228, CH<sub>II</sub> *x* = 0,278, *y* = 0,389, *z* = 0,369, CH<sub>III</sub> *x* = 0,372, *y* = 0,253, *z* = 0,394, CH<sub>IV</sub> *x* = 0,353, *y* = 0,0617, *z* = 0,285, CH<sub>V</sub> *x* = 0,2397, *y* = 0,011, *z* = 0,144. Die beiden Benzolringe sind nicht genau parallel zueinander, sondern um etwa 13—16° aus dieser symm. Lage herausgedreht. Der Abstand C—C im Ring ist 1,41 Å, der Abstand der aliph. CH<sub>2</sub>-Gruppe zum arom. C 1,47 Å, der Abstand CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub> 1,58 Å. Der Winkel zwischen den Valenzbindungen der CH<sub>2</sub>-Gruppe beträgt 109,2—112°. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 150. 348—62. 1/6. 1935.) GOTTFRIED.

**Eduard Hertel**, *Die eindimensionale Änderung des Krystallgitters beim Übergang von Veronal zu Dial. Dial (Diäthylbarbitursäure)* ergab aus wss. Lsg. gut ausgebildete monokline Krystalle. Drehkrystallaufnahmen ergaben als Kantenlängen der Elementarzelle *a* = 14,5, *b* = 7,1, *c* = 21 Å, β = 100°. Mit D. 1,278 erhält man als Zahl der Moll. in der Basiszahl 8. WEISZENBERG-Aufnahmen ergaben die Auslöschungen: *h k l* ist ausgelöscht für *h + k* ungerade u. *h o l*, wenn irgendein Index ungerade. Es liegt demnach ein flächenzentriert-monoklines Gitter vor. Raumgruppen, zwischen denen nicht entschieden werden kann, sind C<sub>2h</sub><sup>8</sup>, C<sub>4</sub><sup>4</sup>, C<sub>2h</sub><sup>8</sup>, C<sub>2</sub><sup>3</sup> u. C<sub>3</sub><sup>3</sup>. Veronal (Diäthylbarbitursäure) hat die Dimensionen *a* = 14,4, *b* = 7,1, *c* = 9,7 Å, β = 90°. Die Auslöschungen sind dieselben wie beim Dial. Anzahl der Moll. in der Zelle Z = 4. Durch den Ersatz der Methylgruppen im Veronal durch die Vinylgruppen wird demnach die Bldg. des Krystallgitters nur in einer Richtung beeinflusst. Die Richtung *c* wird um 1 Å gestreckt u. verdoppelt. Die Packung ist beim Dial dichter als beim Veronal, vermutlich infolge der Polymerisation u. des geringeren H-Geh. — Veronal ist als monoklin-pseudorhomb. anzusprechen, worauf nicht nur die Ähnlichkeit mit Dial hindeutet, sondern auch die Beobachtung, daß Interferenzen, wie z. B. *h o l* u. *h o l* öfters verschiedene Intensitäten zeigen. (Z. physik. Chem. Abt. B. 29. 117—20. Juni 1935. Bonn, Chem. Inst., phys.-chem. Abt., Univ.) GOTTFRIED.

**A. Balandin und A. Lieberman**, *Über freie Radikale bei Pyrolyseprozessen und in elektrischen Entladungen.* Es wird mittels einer etwas abgeänderten PANETH-RICEschen Anordnung gezeigt, daß bei der Pyrolyse von Isoamylalkohol bei 700—800° im Quarzrohr freie Radikale entstehen; ihre Ggw. wurde durch das Verzehren von Sb-Spiegeln nachgewiesen. Beim Steigen der Ofentemp. auf 1100—1200° bleibt der Sb-Spiegel unverändert u. es wird in der Nähe des Ofens ein harziger Nd. abgeschieden. Auch beim Durchleiten von Äthan (0,3 l/Min.) durch eine Glimmentladung bleiben Pb-Spiegel unangegriffen: es entsteht allmählich H<sub>2</sub> u. Harz. Anscheinend wird demnach durch überschüssige Energiezufuhr ein weiterer Zerfall sowie eine komplizierte Wechselwrgk. der entstandenen freien Radikale hervorgerufen, was auf eine Grenze der Möglichkeit des Nachweises derselben hinweist. (Wiss. Ber. Moskau. Staats-Univ. [russ.: Utschenye Sapisski] 2. 209—11. 1934.) BERSIN.

**Pierre Carré und Henri Passedouet**, *Die relative Beweglichkeit der normalen primären Alkylradikale von C<sub>1</sub> bis C<sub>16</sub> in ihren Chlorameisensäureestern.* (Vgl. C. 1935. II. 676.) Vff. haben untersucht, ob die Zers. der Chlorameisensäureester, RO·CO·Cl, in RCl u. CO<sub>2</sub> im Falle der primären Alkyle von C<sub>1</sub> bis C<sub>16</sub> ähnliche Resultate gibt als die Zers. der Chlorsulfite. Diese Ester sind resistenter gegen Wärme als die Chlorsulfite; ihre Zers.-Temp. muß wieder mittels eines Katalysators erniedrigt werden. Pyridin ist hier zu akt., aber Chinolin gab vorzügliche Resultate. Die Chlorameisenerster bilden mit 1 Mol. Chinolin pulverige, sehr hygroskop., in Ä. unl. Verb., welche bei bestimmten Temp. in RCl u. CO<sub>2</sub> zerfallen. Diese Temp. wurden genau wie bei den Chlorsulfiten mittels der Druck-Temp.-Kurve ermittelt, welche bei der Zers.-Temp. einen Knickpunkt aufweist. Eine graph. Darst. läßt Folgendes erkennen: Nimmt man wieder an, daß die Beweglichkeit des R um so größer ist, je niedriger die Zers.-Temp. des entsprechenden Chlorameiseners ist, so sind die Beweglichkeiten von C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> in den Chlorsulfiten u. Chlorameisenern vergleichbar. Der Einfluß der geraden



oder ungeraden C-Zahl macht sich für die ersten Glieder in demselben Sinne geltend, aber die Abwechslung gerade-ungerade, welche bei den Chlorsulfiten erst von C<sub>6</sub> ab sichtbar wird, erscheint hier schon von C<sub>4</sub> ab. Ferner ist diese Abwechslung von C<sub>8</sub> bis C<sub>16</sub> für die Chlorsulfite u. Chlorameisenester umgekehrt; für erstere sind die ungeraden, für letztere die geraden Alkyle die beweglicheren. Wie bei den Chlorsulfiten, findet man auch hier eine Veränderung im Aussehen der Kurve bei C<sub>8</sub>, in Übereinstimmung mit der Hypothese einer Einrollung der C-Kette von den C<sub>8</sub>-Gliedern ab, wodurch die positive Ladung des R der negativen Ladung des Cl genähert u. folglich die Zers.-Temp. erniedrigt wird. — Aus diesen Unterss. ergibt sich von neuem, daß es schwierig ist, die organ. Radikale nach ihrer Wanderungsfähigkeit zu ordnen, weil diese mehr oder weniger von der Natur des Restes abhängt, an welche sie gebunden sind. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **200**. 1767—69. 20/5. 1935.) LINDENBAUM.

**F. O. Rice und M. Denise Dooley**, *Die thermische Zersetzung organischer Verbindungen vom Standpunkt freier Radikale*. XII. *Die Zersetzung von Methan*. (XI. vgl. C. 1935. I. 3777.) Wird Methan therm. zers., so entstehen CH<sub>3</sub>-Gruppen, die als Dimethyltellurid identifiziert werden können. Telluroformaldehyd wird mit dem Te-Spiegel nicht gebildet, woraus hervorgeht, daß in den den Ofen verlassenden Gasen keine CH<sub>2</sub>-Gruppen vorhanden sind. Fernerhin konnten keine Hydride des Tellurs nachgewiesen werden; dies zeigt, daß unter den Bruchstücken, die den Ofen verlassen, kein atomarer H vorhanden ist. Die Verss. zeigen, daß Methan eine primäre Dissoziation in CH<sub>3</sub>-Gruppen u. atomaren H erleidet; der atomare H verschwindet, bevor er den Te-Spiegel erreicht, entweder an den Wänden oder durch Rk. mit Methan unter Bldg. von Methylradikalen u. molekularem H<sub>2</sub>. Die Aktivierungsenergie des Primärprozesses beträgt 100 ± 6 kcal. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 2747—49. Dez. 1934. Baltimore, Maryland, JOHNS HOPKINS Univ.) CORTE.

**E. W. R. Steacie und G. T. Shaw**, *Die homogene, unimolekulare Zersetzung gasförmiger Alkylnitrite*. III. *Die Zersetzung von n-Propylnitrit*. (II. vgl. C. 1934. II. 2491.) Die therm. Zers. des n-Propylnitrits wird in einem Temp.-Bereich von 170 bis 210° untersucht. Die Zers. verläuft wie bei den anderen Alkylnitriten homogen u. unimolekular nach C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ONO = NO + 1/2 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH + 1/2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO. Die erste Stufe der Rk. ist die Zerreißung der O-NO-Bindung. Die Aktivierungswärme beträgt 37650 cal pro Mol, u. die Zers.-Geschwindigkeitskonstante K läßt sich durch die Gleichung  $K = 2,75 \cdot 10^{14} e^{-37650/RT} \text{ sec}^{-1}$  wiedergeben. Druckverminderung oder eine 9-fache Vergrößerung des Verhältnisses Oberfläche/Vol. beeinflussen die Rk.-Geschwindigkeit nicht. Die Zers.-Geschwindigkeitskonstanten von Methyl-, Äthyl- u. Propylnitrit verhalten sich bei 189,9° zueinander wie 1:1,95:4,07. Die Rk.-Geschwindigkeit wird also beim Fortschreiten in der homologen Reihe der Alkylnitrite von einem Glied zum nächsten beinahe genau verdoppelt, die Aktivierungswärme dabei aber nur sehr wenig geändert. Es wird angenommen, daß die Zunahme der Rk.-Geschwindigkeit bei den höheren Gliedern der homologen Reihe wahrscheinlich auf die Teilnahme von besonderen Schwingungsfreiheitsgraden zurückzuführen ist. (J. chem. Physics **3**. 344 bis 347. Juni 1935. Montreal, MC GILL Univ., Physical Chem. Lab.) GEHLEN.

**F. Patat und H. Sachsse**, *Der Primärprozeß beim thermischen Zerfall von Formaldehyd und Ameisensäure*. In ähnlicher Weise wie früher (C. 1935. II. 349) bei Acetaldehyd u. Propionaldehyd wird der therm. Zerfall von HCHO u. HCOOH bei Drucken von 10—25 mm Hg in Anwesenheit von 600 bzw. 480 mm para-H<sub>2</sub> untersucht. Die Vers.-Tempp. betragen 823 bzw. 300 u. 440°. Ergebnis: In beiden Fällen wird die Überschußkonz. des para-H<sub>2</sub> durch die Rk. nicht merklich vermindert. Daraus wird gefolgert, daß bei dem Primärakt des homogenen therm. Zerfalls in beiden Fällen gesätt. Moll. entstehen, im Gegensatz zur Radikalkettentheorie von RICE u. HERZFELD (C. 1934. II. 587). (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. III. [N. F.] **1**. 41—48. 1935. Göttingen, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) ZEISE.

**M. W. Travers**, *Die thermische Zersetzung von Acetaldehyd*. Während der Vf. experimentell festgestellt hat, daß die therm. Zers. von CH<sub>3</sub>CHO in Quarzgefäßen von der Oberfläche abhängt, ist HINSHELWOOD (vgl. C. 1934. II. 3219) zu dem Ergebnis gekommen, daß die Rk. prakt. vollständig homogen ist. Vf. weist nun an Hand einiger experimenteller Daten nach, daß man zwar in verschiedenen Quarzgefäßen, die in gleicher Weise vorbehandelt worden sind, fast dieselben Geschwindigkeitskonstanten bekommt, daß diese aber bei einer erheblichen Vergrößerung der Oberfläche (Ausfüllung des Rk.-Gefäßes mit Quarzscherven) doch merklich zunehmen. Auch HINSHELWOODS Annahme, daß der Einfluß der Oberfläche nur bei tiefen Tempp.



beobachtbar sein würde, sowie seine 2. Annahme, daß bei den Verss. des Vf. eine Kondensation von O<sub>2</sub> an den Gefäßwänden mitgespielt hätte, wird nicht durch die Beobachtungen des Vf. gestützt. Von zahlreichen Rkk., die Vf. untersucht hat, war nur im Falle der Pyrolyse von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>-Gemischen der Oberflächeneinfluß prakt. zu vernachlässigen. Während bei den Verss. des Vf. die Rk.-Geschwindigkeit durch die Bildungsgeschwindigkeit von CH<sub>4</sub> gemessen wird (mit genauen Analysen), hat HINSHEWOOD sich auf die gesamte Druckänderung gestützt. (Nature, London 134. 569. 13/10. 1934. Bristol, Univ.) ZEISE.

**Cromwell Osborn** und **Sikhibhushan Dutt**, *Untersuchung einiger organischer Reaktionen bei niedrigen Temperaturen*. Vff. haben untersucht, ob sich interessante Beispiele von organ. Rkk. finden lassen, welche bei so niedrigen Temp. wie — 6 bis — 10° gut verlaufen. Wie zu erwarten, hat sich gezeigt, daß Tieftemp.-Rkk. im allgemeinen langsamer vor sich gehen als bei höheren Temp. Gewisse Rkk. kommen überhaupt nicht in Gang, z. B. die Kondensation von Malonsäure mit arom. Aldehyden. Einige Rkk. nehmen bei tiefer Temp. einen anderen Verlauf als sonst; z. B. kondensiert sich o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton in Ggw. von Alkali bei 40° zu o-Nitrobenzylidenacetone, während sich bei — 6° nur Indigo bildet. In wenigen Fällen sind tiefe Temp. wirksamer als höhere (vgl. Versuchsteil). — Die Hauptunterschiede zwischen Hoch- u. Tieftemp.-Rkk. sind: Bei tiefer Temp. ist die kristalline Struktur der Rk.-Prodd. weit besser ausgeprägt, u. es bilden sich viel weniger, meistens überhaupt keine Nebenprodd., so daß die erhaltenen Verbb. äußerst rein sind. Bei tiefer Temp. treten vor Bldg. des Endprod. auffallende Farbveränderungen auf, deren Ursache noch nicht erklärt werden kann. Von großem Interesse sind schließlich die stark ausgeprägten Abstufungen in der Ausbeute, bezogen auf die Menge des zugefügten Kondensationsmittels.

**Versuche**. Alle Rkk. wurden in einem Kühlapp. bei — 10 bis — 6° ausgeführt. — *Cyclopentylidenacyanessigsäureäthylester* (aus A. Nadeln, F. 52°). Aus 8,9 ccm eines äquimolaren Gemisches von Cyclopentanone u. Cyanessigester in Ggw. von Piperidin; Rk.-Dauer 24 Stdn. Schnelle Zunahme der Ausbeute mit der Piperidinmenge, nämlich von 14,0% bei 0,02 ccm Piperidin bis 76,2% bei 0,22 ccm Piperidin, dann nicht mehr wesentlich. — Auch bei den folgenden Rkk. betrug die Rk.-Dauer 24 Stdn.; es werden die optimalen Ausbeuten u. die Mengen der kondensierenden Agenzien mitgeteilt. — *Cumarin-3-carbonsäureäthylester* (aus Aceton Nadeln, F. 52°). Aus Salicylaldehyd u. Malonester + Piperidin. 62,6% mit 3,3% Piperidin. — *Benzylidenacetophenon* (F. 57°). 70,4% mit 6,8% 10%ig. NaOH. — *Benzylidenacyanessigsäureäthylester* (F. 51°). 81,3% mit 15,4% 6%ig. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa. — *Furfurylidenacetone* (F. 91°). 40,2% mit 19,0% desselben. — *Benzylidenacetone* (F. 42°). 51,2% mit 17,8% desselben. — *Piperonylidenacetone* (F. 106°). 24,8% mit 2,9% 25%ig. NaOH. — *Indigo*. Aus o-Nitrobenzaldehyd u. Aceton. 38,4% mit 2,4% derselben. — *Cinnamylidenacetone* (F. 67°). 36,3% mit 16,3% 15%ig. NaOH. — *Benzoin* (F. 134°). Aus Benzaldehyd u. KCN. 24,3% mit 18,8% 10%ig. KCN. 90% nach nur 1-std. Erhitzen. — *Furfurylidenacyanessigsäureäthylester* (F. 93°). 70,8% mit 13,7% 10%ig. NaOH. — *Benzylidenanilin* (F. 54°). 83,7% mit 16,0% 6%ig. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa. — *Chinhydrone* (F. 171°). Aus Hydrochinone u. Eisenalaun in W. 73,3%. — *Hydrobenzamide* (F. 105°). Aus Benzaldehyd u. starkem NH<sub>4</sub>OH. 97,3%. Bei 30° nur 85%. — *Phenochinone* (F. 71,5°). Aus Phenol u. Chinone in PAe. 61%. Bei 80° nur 52%. — *Hydrochinone* (F. 169°). Aus Chinone u. gesätt. wss. SO<sub>2</sub>-Lsg. 58,3%. — *Phenylhydrazinhydrochloride*. Aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N:N-Cl u. SnCl<sub>2</sub> in salzsaurer Lsg. 74,2%. — Hydrolyse von *Rohrzucker* mit 5%ig. HCl bei — 6° betrug nach 24 Stdn. nur 2,65% u. war erst nach 30 Tagen vollständig, dagegen bei 60° in 20 Min. — *Zimtsäurebenzylester* war in 5%ig. alkoh. Lsg. mit gleichem Vol. 6,2-n. alkoh. KOH bei — 6° nach 24 Stdn. zu 1,6%, nach 240 Stdn. zu 10% verseift; danach keine weitere Veränderung. Bei 80° mit 10%ig. KOH völlige Verseifung in 12 Min. — *Benzidinumlagerung*. 2,5 g Hydrazobenzol in 40 ccm 50%ig. A., dazu 1,5 g SnCl<sub>2</sub> in 3 ccm konz. HCl. Nach 24 Stdn. 2,4 g = 81,4% Benzidinhydrochlorid. — *Beckmannsche Umlagerung*. Acetophenonoxime in Ä. mit PCl<sub>5</sub>. Nach 48 Stdn. 13,4% Acetanilid (F. 115°). (Proc. Acad. Sci. Unit. Prov. Agra and Oudh. 4. 288—94. Febr. 1935. Allahabad, Univ.) LINDENBAUM.

**B. W. Tronow** und **L. P. Kulew**, *Ein Vergleich der Aktivitäten von Alkoholen und Carbonsäuren unter verschiedenen Bedingungen*. Die früheren Verss. (C. 1935. I. 2794) wurden fortgesetzt. Untersucht wurden Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- u. Valeriansäure sowie Methyl-, n-Butylalkohol u. Phenol. Es zeigte sich, daß die an Hand der



Rk. mit Na ermittelte Aktivität des Wasserstoffs von organ. Hydroxylverbb. ein brauchbares Maß der Acidität der betreffenden Verb. darstellt. Die relative Acidität der Alkohole u. Carbonsäuren ist jedoch davon abhängig, ob die individuellen Verbb. oder ihre Lsgg. in Bzl. W., Pyridin untersucht werden. So sind die Carbonsäuren in W. bedeutend aktiver als die Alkohole. In reinem Zustand haben sie eine geringere Acidität, ebenso in Bzl. Die *Propionsäure* erweist sich unter diesen Bedingungen als eine bedeutend schwächere Säure wie der *Propylalkohol*. Als Beispiel für die verschiedenen große EK. wird folgende Tabelle angeführt: In Wasser  $C_2H_5COOH > C_6H_5OH > HOH > C_3H_7OH$ ; reine Verbb.  $HOH > C_3H_7OH > C_2H_5COOH$ ; in Bzl.  $C_3H_7OH > C_2H_5COOH > C_6H_5OH$ ; schwache Lsg. in Pyridin  $C_6H_5OH > HOH > C_2H_5COOH > C_3H_7OH$ . Weitere Einzelheiten im Original. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 783—89. 1934. Tomsk, Sibir., Chem.-technol. Inst.) BERSIN.

**A. Balandin und O. Liwanowa**, *Über die katalytische Anlagerung von Chlorwasserstoff an Äthylen*. Durch Best. der Druckabnahme wurde gefunden, daß bei 250° die Anlagerung von HCl an  $C_2H_4$  in Ggw. von  $BaCl_2$  zu 62% erfolgt. Unter 210° wurde keine Umsetzung beobachtet, während gegen 300° schon eine Dissoziation des *Chloräthans* eintritt. (Wiss. Ber. Moskau. Staats-Univ. [russ.: Utschenye Sapisski] 2. 237—39. 1934.) BERSIN.

**A. Balandin und M. Neswishsky**, *Zur Frage nach der katalytischen Darstellung von Äthylalkohol durch Hydratation von Äthylen*. Beim Überleiten von Äthylen u. W.-Dampf (unter Beimischung von Luft) bei 150° über Aktivkohle, welche mit 70%ig.  $H_2SO_4$  unter Zusatz von  $Ag_2SO_4$  imprägniert worden war, bildet sich ohne merkliche Nebenrkk.  $C_2H_5OH$  mit einer Ausbeute von 2% bei einem Durchgang (berechnet auf  $C_2H_4$ ). Ein Nachteil des Verf. besteht in der Ermüdung des Katalysators. (Wiss. Ber. Moskau. Staats-Univ. [russ.: Utschenye Sapisski] 2. 233—35. 1934.) BERSIN.

**A. Balandin und A. Bork**, *Relative Lebensdauer von Äthylalkohol- und Acetaldehydmolekülen auf der Kupferkatalysatoroberfläche*. Es wurde die Dehydrierungsgeschwindigkeit von Äthylalkohol in Ggw. von Acetaldehyd am Cu-Katalysator gemessen. Unter Anwendung einer früher (BALANDIN, Arbeiten der III. Phys.-Chem. Konf., L. [1930]. 193) aufgestellten Gleichung für die Kinetik in strömenden Gasen u. der LANGMUIRSchen Adsorptionstheorie wird gezeigt, daß unter den Bedingungen des Vers. die  $CH_3CHO$ -Molekel auf der Oberfläche bei 270° eine etwa 5-mal u. bei 240° eine etwa 3-mal längere Zeit als die  $C_2H_5OH$ -Molekel verbleibt. Es wird darauf hingewiesen, daß das obige Verf. sich als Methode zur Best. von relativen Lebensdauern an katalysierenden Oberflächen eignet. (Wiss. Ber. Moskau. Staats-Univ. [russ.: Utschenye Sapisski] 2. 217—20. 1934.) BERSIN.

**A. Balandin, M. Maruschkin und B. Ikonnikow**, *Über die Orientierung von Molekülen der sekundären Alkohole bei der Dehydrierungskatalyse*. Es wurde gezeigt, daß die Rk.-Geschwindigkeiten der Dehydrierung von *Isopropylalkohol* u. *Cyclohexanol* bei 230—270° am Cu-Kontakt gleich sind, so daß anzunehmen ist, daß die Molekeln beider Alkohole mit der  $HOHC<$ -Gruppe an der Cu-Oberfläche haften. Das entstandene Keton wird von der Oberfläche des Katalysators beinahe ebenso stark adsorbiert wie der Alkohol, was durch besondere Verss. bestätigt wurde. (Wiss. Ber. Moskau. Staats-Univ. [russ.: Utschenye Sapisski] 2. 221—24. 1934.) BERSIN.

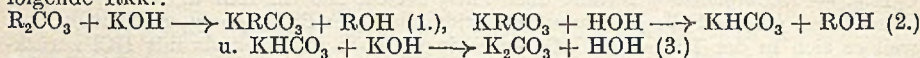
**A. Balandin und A. Rubinstein**, *Über den Einfluß der Substitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Dehydrierung des Hexamethylenringes*. I. Reines *Methylcyclohexan* u. *Cyclohexan* werden für sich u. im Gemisch bei 200—270° an  $Ni-Al_2O_3$ -Kontakten mit sehr ähnlichen Geschwindigkeiten dehydriert ( $C_7H_{14}$ :  $C_6H_{12}$  = 1,2). In Übereinstimmung hiermit wurden die scheinbaren Aktivierungsenergien prakt. ident. gefunden ( $Q_{C_7H_{14}}$  = 13350 cal/mol,  $Q_{C_6H_{12}}$  = 13630 cal/mol). *Methan*-abspaltung nicht über 2%. (Wiss. Ber. Moskau. Staats-Univ. [russ.: Utschenye Sapisski] 2. 225—27. 1934.) BERSIN.

**A. Balandin und A. Titowa**, *Katalytische Reduktion von p-Chlornitrobenzol*. Auf Grund der Multiplett-Theorie der heterogenen Katalyse (BALANDIN, C. 1929. II. 378) ist zu erwarten, daß an metall. Ni-Oberflächen die N-O-Bindung leichter als die C-Cl-Bindung zerrissen u. hydriert wird. In Bestätigung dieser Vermutung wurde gefunden, daß bei der Hydrierung von *p-Chlornitrobenzol* in Ggw. von Ni bei 238° zunächst *Chloranilin* gebildet wird u. kein *Nitrobenzol* entsteht. (Wiss. Ber. Moskau. Staats-Univ. [russ.: Utschenye Sapisski] 2. 229—31. 1934.) BERSIN.



**G. J. R. Krige** und **K. Hollow**, *Untersuchung über die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe der Wasserstoffelektrode*. 1. Mitt. *Die alkalische Verseifung der Ester*. Vff. untersuchen die Kinetik der Verseifung von Milchsäureäthylester in  $\frac{1}{50}$ -n. NaOH. Die Best. der Rk.-Geschwindigkeit erfolgt dabei durch Ermittlung der jeweiligen Wasserstoffionenkonz. mit Hilfe der Wasserstoffelektrode. Vers.-Temp. sind 15,00°, 25,30° u. 34,90°. Unter Verwendung der angegebenen Methode finden Vff. für den Temp.-Koeff. der Verseifungsgeschwindigkeit den Wert 1,82 während von DEAN (vgl. C. 1913. II. 347) mit Hilfe titrimetr. Best.-Verff. der damit gut übereinstimmende Wert 1,80 angegeben wurde. Die Verseifungsgeschwindigkeit beträgt bei 15,0° 40,76; bei 25,3° 75,24 u. steigt bei 34,9° auf 132,5 an. Die berechnete Aktivierungsenergie beträgt 10 500 cal. (Trans. Faraday Soc. 30. 644—48. 1934. Johannesburg, Univ. of the Witwatersrand, Physikal.-chem. Lab.) E. HOFFMANN.

**Neville F. Miller** und **Lee O. Case**, *Die Kinetik der alkalischen Hydrolyse von Äthylcarbonat und von Kalium-Äthylcarbonat*. Vff. bestimmen die Rk.-Geschwindigkeit der Umsetzung zwischen Äthylcarbonat u. KOH unter verschiedener Ausgangskonz. u. bei den Temp. 25,1 u. 35,0°. Die Resultate bestätigen die auf den Forschungen von FAURHOLT (vgl. C. 1927. II. 3 u. früher) aufgebaute Hypothese, daß der Rk.-Mechanismus dem einer Rk. 2. Ordnung entspricht. Nacheinander vollziehen sich folgende Rkk.:



Die beiden erstgenannten Rkk. verlaufen langsam u. sind deshalb bestimmend für die Rk.-Geschwindigkeit, die Rk. entsprechend der 3. Gleichung verläuft dagegen prakt. momentan. Vff. berechnen noch den Temp.-Koeff. für jede Rk., der für die Geschwindigkeitskonstante der Rk. 1. 2,06 u. für die Geschwindigkeitskonstante der Rk. 2. 3,46 in dem Temp.-Intervall von 25—35° beträgt. (J. Amer. chem. Soc. 57. 810—14. 8/5. 1935. Ann Arbor, Mich., Univ., Chem. Lab.) E. HOFFMANN.

**W. B. S. Newling**, **L. A. K. Staveley** und **C. N. Hinshelwood**, *Die Benzoylierung von Nitranilinen in einer Lösung von Benzol*. Vff. untersuchen die Rk. der isomeren Nitroaniline mit Benzoylchlorid in einer Lsg. von Bzl. Sämtliche drei Rkk. verlaufen bimolekular. Die Rk.-Geschwindigkeit des Benzoylierungsvorganges fällt in der Reihenfolge von m- über o- zu p-Nitranilin. Bei einer Konz. des Säurechlorids gleich 0,01 u. des Amins gleich 0,02 hat die Rk.-Geschwindigkeitskonstante bei 40,0° im Falle des m-Nitranilins den Wert 10,8, im Falle des p-Nitranilins den Wert 1,09 u. sinkt im Falle des o-Nitranilins sogar auf 0,100; bei 70,0° erhalten Vff. entsprechend die Werte 44,3 bzw. 5,99 bzw. 0,45, u. für 100° geben sie in der gleichen Reihenfolge wie vorher angeordnet die K-Werte 151 bzw. 23,8 bzw. 3,1 wieder. — Die Werte für die m- u. p-Verbb. genügen der ARRHENIUSSchen Gleichung vollkommen. Die Werte für die o-Verb. erfüllen diese weniger genau, was von Vff. auf die zu geringen Umsätze dieser Rk. in dem untersuchten Temp.-Intervall zurückgeführt wird. — Aus den K-Werten werden von Vff. sodann die einzelnen Aktivierungsenergien berechnet. Letztere betragen für die Rk. zwischen m-Nitranilin u. Benzoylchlorid 10 500 Cal, für p-Nitranilin u. Benzoylchlorid 11 800 cal u. für o-Nitranilin u. Benzoylchlorid 13 800 cal. — Die Ggw. einer Nitrogruppe vermindert die Benzoylierungsgeschwindigkeit beträchtlich. Der K-Wert für die m-Nitroverb. ist ungefähr 150-mal kleiner als der entsprechende Wert für Benzoylchlorid u. Anilin. Die Aktivierungsenergie ist dementsprechend höher für das m-Nitroanilin 10 500 cal, für Anilin nur 7350 cal. — Der extrem niedrige Wert für die Rk.-Geschwindigkeit der o-Rk. bzw. der dazugehörige hohe Wert für die Aktivierungsenergie der gleichen Rk. kann nach Vff. auf ster. Hinderung der Verb. zurückgeführt werden. Die Erscheinung, daß mit einer geringen Rk.-Geschwindigkeit eine große Aktivierungsenergie verbunden ist, ist nach Vff. charakterist. für die Rkk. zwischen substituierten Aminen u. substituierten Benzoylchloriden u. zwar unabhängig von dem infolge der Substitution vorhandenen Bestandteil. Dies scheint eine Regel von allgemeiner Anwendbarkeit in der aromat. Reihe zu sein. (Trans. Faraday Soc. 30. 597—98. 1934.) E. HOFFMANN.

**Albert Wassermann**, *Die spezifische Wirkung des Eisens als Katalysator bei der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Pyrogallol*. Es wird die katalyt. Wrkg. von FeCl<sub>3</sub> auf die Rk. zwischen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. Pyrogallol unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Das Hauptreaktionsprod. ist ein brauner, in W. l. Farbstoff, oder ein Gemisch von Farbstoffen; außerdem entsteht Purpurogallin in kleinen Mengen. Es läßt sich berechnen, daß bei der Bldg. von 1 Mol Farbstoff 2—5 O-Atome notwendig sind.

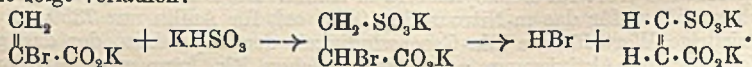


Wie aus Messungen des Extinktionskoeff. hervorgeht, besteht innerhalb der ersten 10 Reaktionsmin. Proportionalität zwischen Extinktionskoeff. u. Fe-Konz., später nicht mehr. Die Färbung erreicht für eine gegebene Konz. Pyrogallol: Fe nach etwa 8—10 Min. ihr Maximum, u. verbleibt so etwa 2 Stdn., obwohl der größte Teil des Pyrogallols u. des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> noch unverändert vorliegen. Hieraus folgt eine Hemmung der katalyt. Aktivität durch das Reaktionsprod. Auch wird bei den Versuchsbedingungen der Farbstoff nicht weiter zu einer farblosen Substanz oxydiert. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn das Konzentrationsverhältnis Pyrogallol: Fe groß ist. Es wird vermutet, daß das überschüssige Pyrogallol das Eisen in einen relativ inakt. Komplex verwandelt, der zur Oxydation des Farbstoffs nicht fähig ist. Weiter wurde die Abhängigkeit der Farbstoffbildg. von der H-Ionenkonz., der des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. der Temp. untersucht. (J. chem. Soc. London 1935. 826—28. Juni. London, Univ. College.) GOTTFRIED.

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

Jean-Baptiste Senderens, *Katalytische Spaltung der aliphatischen Monobrom-derivate*. (Vgl. C. 1935. I. 3778.) Vf. hat in der l. c. beschriebenen Weise die Spaltung einiger aliphat. Bromide untersucht u. sich dabei auf die Katalysatoren ThO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Kaolin beschränkt. Die Rkk. entsprechen der Gleichung: C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>Br = HBr + C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. — *Isobutylbromid* zerfällt über ThO<sub>2</sub> bei ca. 260° in HBr u. *Isobutylen*, aber dieses muß, wie im Falle des Isobutylchlorids, dicht am Pyrexrohr gesammelt werden, weil es sich in der Kälte mit HBr anscheinend noch schneller als mit HCl zurückverbindet. — *n-Butylbromid* wird durch ThO<sub>2</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 280—300° gespalten (HBr-Rauch), aber bei Verwendung des langen Ableitungssystems (l. c.) sammelt man, im Gegensatz zum n-Butylchlorid, weder HBr noch Butylen, sondern nur n-Butylbromid, weil sich Butylen in der Kälte mit HBr viel leichter verbindet als mit HCl. — Die folgenden Bromide bilden sich in dem langen System nur teilweise zurück. Bedeutung der beiden Zahlen wie l. c. — *Propylbromid*: HBr + *Propen*. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 250 u. 270°; ThO<sub>2</sub>: 235 u. 255°; Kaolin: 260 u. 280°. — *Isopropylbromid*: HBr + *Propen*. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 220 u. 240°; ThO<sub>2</sub>: 180 u. 210°. — *Äthylbromid*: HBr + *Äthylen*. ThO<sub>2</sub>: 215 u. 230°. — Aus den Vers. folgt, daß die Rk.-Temp. bei den Bromiden höher liegt als bei den Chloriden; sie scheint mit der Zahl der C-Atome zuzunehmen. — Vf. hat noch festgestellt, daß Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> durch den entwickelten HHal in keiner Weise angegriffen werden; sie selbst sind also die wirksamen Katalysatoren. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 2137—39. 24/6. 1935.) LINDENBAUM.

H. J. Backer und A. E. Beute, *Die beiden β-Sulfoacrylsäuren*. Durch Addition von Disulfit an NH<sub>4</sub>-Propiolat entsteht das Salz einer β-Sulfoacrylsäure. Man erhält dieselbe Säure (sirupös, wenig beständig) durch Einw. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> auf NH<sub>4</sub>-cis-β-Chloracrylat (dieses vgl. C. 1935. I. 2970 oben). Unterwirft man das NH<sub>4</sub>-trans-β-Chloracrylat derselben Rk., so entsteht eine andere Sulfoacrylsäure (krystallisiert, beständig), welche merkwürdigerweise mit der früher (C. 1935. I. 2970 unten) aus der α-Bromacrylsäure dargestellten u. als „α-Sulfoacrylsäure“ beschriebenen Säure ident. ist. Diese ist aber in Wirklichkeit eine β-Sulfoacrylsäure, denn ihre katalyt. Hydrierung ergab β-Sulfopropionsäure. Die beiden β-Sulfoacrylsäuren müssen also geometr. Isomere sein, u. da die beständige Säure nach der elektrometr. Titrierung die stärkere ist, ist sie das cis-Isomere. — Die Rk. der α-Bromacrylsäure mit Sulfit muß wie folgt verlaufen:



Die 2. Phase könnte zu beiden geometr. Isomeren führen, gibt aber nur die cis-Säure. Würden die beiden β-Chloracrylsäuren mit Sulfit ebenso reagieren, so müßten über dasselbe Zwischenprod. (rac. β-Chlor-β-sulfopropionsäure) dieselben Endprodd. entstehen. Da dies nicht der Fall ist, liegen hier vielleicht direkte Substitutionen vor.

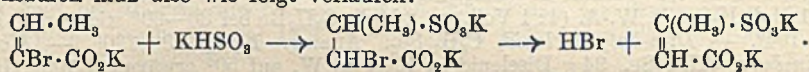
Versuche. *Ba-trans-β-Sulfoacrylat*, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>SBa, H<sub>2</sub>O. 1. 0,5 g-Mol cis-β-Chloracrylsäure in 50 ccm W. mit NH<sub>4</sub>OH vorsichtig neutralisieren, mit konz. Lsg. von 0,5 g-Mol. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 24 Stdn. auf 70° erwärmen u. mit 2 l W. verd. Mit Barytüberschuß bis zur Entfernung des NH<sub>3</sub> kochen, CO<sub>2</sub> einleiten, Filtrat nacheinander mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PbCO<sub>3</sub> u. Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S fällen, schließlich mit Baryt neutralisieren u. einengen, wobei sich zuerst ein Gemisch mit Ba-Disulfopropionat, dann reines Salz abscheidet. — 2. 1 g-Mol. Propionsäure in 100 ccm W. mit Lsg. von 1 g-Mol. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 24 Stdn. stehen lassen, mit Baryt kochen, Nd. (hauptsächlich Ba-Disulfopropionat) abfiltrieren, Lsg.



mit Kohle entfärben u. einengen. Krystalle. 100 g W. von 25° lösen 1,89 g wasserfreies Salz; Löslichkeit in h. W. fast dieselbe. Reduziert k. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. — *Ba-cis-β-Sulfoacrylat*, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>SBa, 5 H<sub>2</sub>O. Aus trans-β-Chloracrylsäure wie oben; nach Entfernung des NH<sub>3</sub> Gemisch mit h. W. behandeln, wobei das Disulfopropionat wieder zurückbleibt. 100 g W. von 25° lösen 1,12 g wasserfreies Salz. — *Ba-β,β-Disulfopropionat*, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>16</sub>S<sub>4</sub>Ba<sub>3</sub>, 3 H<sub>2</sub>O. Obiges wl. Salz mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. u. wieder mit Baryt fällen. Kryställchen. 100 g W. von 25° lösen 0,4375 g wasserfreies Salz. — *Saures Anilin-cis-β-sulfoacrylat*, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N, H<sub>2</sub>O. Aus der Säure mit 1 Mol. Anilin. Große, rhomb.-pyramidale Krystalle, bei 100° erweichend (W.-Verlust), Zers. 155 bis 158°. *a* : *b* : *c* = 0,9126 : 1 : 0,6907. Vgl. l. c. — *Saures Anilin-trans-β-sulfoacrylat*, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N, F. 117—118° (Zers.), slt. in W., erst nach Einengen bis zur Sirupdicke krystallisierend. — *cis-β-Sulfoacrylsäure*, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S, H<sub>2</sub>O, aus der über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verdampften Lsg. große, sehr hygroskop. Prismen, F. 82—84° zu einer mit Gasblasen erfüllten M. Das Dihydrat schm. bei 87—88° (vgl. l. c.). — *trans-β-Sulfoacrylsäure*, viscose, langsam erhärtende, aber nicht krystallisierende M. Zers. sich unter SO<sub>2</sub>-Verlust. *K-Salz*, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>SK<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Kryställchen, ll. in W. *Tl-Salz*, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>STl<sub>2</sub>, krystallines Pulver, ll. in W. — *Ba-β-Sulfopropionat*, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>SBa, 5 H<sub>2</sub>O. Ba-cis-β-Sulfoacrylat in Eg.-W. (1:1) mit Pt hydrieren, Ba-Salz in das Strychninsalz überführen, dieses wiederholt aus W. umkrystallisieren, mit Baryt u. Chlf. zerlegen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 [4] 16). 523—30. 15/6. 1935.)

LINDENBAUM.

H. J. Backer und A. E. Beute, *β-Sulfocrotonsäure*. Im Anschluß an vorst. Unters. haben Vff. die Einw. von Sulfit auf die cis- u. trans-α-Brom- u. die cis- u. trans-β-Chlorcrotonsäuren untersucht. In allen 4 Fällen entstand dasselbe Prod., u. zwar *β-Sulfocrotonsäure*, denn deren Hydrierung ergab *β-Sulfobuttersäure*. Die Rk. mit den α-Bromcrotonsäuren muß also wie folgt verlaufen:



Die β-Chlorcrotonsäuren reagieren wahrscheinlich analog. — *β-Sulfocrotonsäure* u. ihre Salze reagieren leicht mit Cl u. Br, aber nicht unter einfacher Addition, sondern unter Abspaltung von HHal u. Bldg. von α-Halogen-β-sulfocrotonsäuren. — Um 2 isomere Sulfonsäuren zu erhalten, wollten Vff. die beiden α-Bromcrotonsäuren verestern u. auf die Ester Sulfit einwirken lassen. Aber aus den beiden Säuren wurde sowohl mit A. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als auch durch Umsetzung der Ag-Salze mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J derselbe Ester, u. zwar der der trans-Säure, erhalten. Ein besonderer Vers. zeigte, daß α-Bromisocrotonsäure durch Erhitzen mit verd. wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die n. Säure umgewandelt wird.

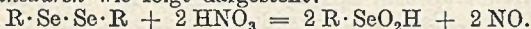
Versuche. *Chinin-β-sulfocrotonat*, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>S, 2 C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O. 1. Gemisch von 0,5 g-Mol. α-Bromcrotonsäure (F. 106—107°) u. 100 ccm W. mit 1 g-Mol. wss. NH<sub>4</sub>OH, dann Lsg. von 0,5 g-Mol. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in 100 ccm W. versetzen, im Thermostat 4 Tage auf 25° u. noch 24 Stdn. auf 50° erhalten; jetzt alles Sulfit verschwunden; verd. Lsg. mit Barytüberschuß erhitzen, aus Filtrat Ba mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernen, mit NH<sub>4</sub>OH neutralisieren u. h. Lsg. von Chininhydrochlorid zugeben. 2. Ebenso aus α-Bromisocrotonsäure (F. 92°), aber 2 Tage auf 50° erwärmen, da die Rk.-Geschwindigkeit geringer ist. Aus 80°/ig. A. Nadeln, F. 228—229° (Zers.). — *Ba-β-Sulfocrotonat* (I), C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>SBa, H<sub>2</sub>O. Voriges mit Baryt zerlegen, Chinin mit Chlf. u. Baryt mit CO<sub>2</sub> entfernen, dann einengen. Kryställchen. 100 g W. von 25° lösen 15,4 g wasserfreies Salz; Löslichkeit in h. W. nur wenig höher. Lsg. entfärbt Br u. KMnO<sub>4</sub>. — *β-Sulfocrotonsäure*, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>S, H<sub>2</sub>O. I mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., Lsg. im Vakuum bis zum Sirup einengen, welcher langsam erstarrt. Krystallin, sehr hygroskop., F. 94—95°. — *K-Salz*, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>SK<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O. Aus I u. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Krystallin, ll. — *Tl-Salz*, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>STl<sub>2</sub>, große Krystalle. — *Saures Anilinsalz*, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N, H<sub>2</sub>O. Aus der Säure u. 1 Mol. Anilin in A. Monokline Nadeln, F. 191—192° (Zers.). *a* : *b* : *c* = 0,6277 : 1 : 0,6265; β = 90° 0'. — *Ba-α-Brom-β-sulfocrotonat*, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>BrSBa, 2 H<sub>2</sub>O. I mit 2 Atomen Br u. W. bis zur Entfärbung schütteln (Bldg. von etwas BaSO<sub>4</sub>), HBr mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fällen, Filtrat mit Chininhydrochlorid versetzen, *Chininsalz* (F. 157—158°) mit Baryt zerlegen, Ba-Salz durch fraktionierte Fällung der wss. Lsg. mit A. reinigen. Krystallin, ll. in W. Reduziert k. KMnO<sub>4</sub>. — *Chinin-α-chlor-β-sulfocrotonat*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>ClS, 2 C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O. In wss. Lsg. von I 2 Atome Cl einleiten, nach 24 Stdn. HCl (durch Titrieren bestimmt) mit AgNO<sub>3</sub> fällen, mit Baryt neutralisieren u. mit Chininhydrochlorid versetzen. Aus A., F. 176° (Zers.). — *β-Sulfobuttersäure*. I in Eg.-W. (1:1) mit Pt hy-



drieren, Prod. als *Brucinsalz* isolieren. Daraus mit Baryt das *Ba-Salz*,  $[M]_D = +19,1^\circ$ , u. aus diesem die Säure,  $[M]_D = +3,7^\circ$ . Vgl. C. 1926. I. 1792. —  $\alpha$ -*Bromcrotonsäure-äthylester*,  $C_6H_9O_2Br$ . 1. 165 g  $\alpha$ -Bromcroton- oder  $\alpha$ -Bromisocrotonsäure, 450 ccm absol. A. u. 40 g  $H_2SO_4$  6 Stdn. kochen, A. abdest., Rückstand mit Soda waschen, trocknen u. dest. 2. Ag-Salz der einen oder anderen Säure in absol. A. mit 1 Mol.  $C_2H_5J$  kochen, dann dest. Fl., Kp.<sub>760</sub> 192°, Kp.<sub>15</sub> 80°,  $n_D^{20} = 1,476$ ; Geruch erst angenehm, dann reizend. — Gemisch von 0,5 g-Mol.  $\beta$ -Chlorcrotonsäure (F. 94°) oder  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure (F. 61°), 100 ccm W. u. konz. Lsg. von 0,5 g-Mol.  $(NH_4)_2SO_3$  24 Stdn. auf 80° erwärmen,  $NH_3$  durch Erhitzen mit Baryt entfernen, letzteres mit  $CO_2$  fällen. Aus dem Filtrat beim Erkalten *Ba-Disulfobutyrat*,  $C_6H_{10}O_{16}S_4Ba_2$ ,  $11H_2O$ , Krystalle; 100 g W. von 25° lösen 1,155 g wasserfreies Salz. Aus der Mutterlauge wie oben *Chinin- $\beta$ -sulfo crotonat*, F. 231–232° (Zers.), u. aus diesem I; *saures Anilinsalz*, F. 194–195° (Zers.). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 551–60. 15/6. 1935. Groningen, Univ.)

LINDENBAUM.

H. J. Backer und W. van Dam, *Einfache Alkanseleninsäuren*. (Vgl. C. 1930. I. 814. II. 539. 540.) In Fortsetzung ihrer Unters. haben Vff. die 4 ersten Glieder der *n. Alkanseleninsäuren* wie folgt dargestellt:



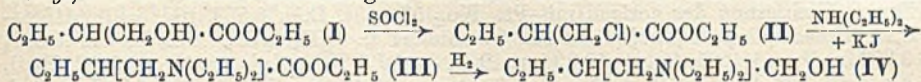
Bei  $HNO_3$ -Überschuß bildet sich  $H_2SeO_4$ . Nach den Ergebnissen der elektrometr. Titrierung sind die Seleninsäuren schwächer als die Carbonsäuren. Sie bilden Verbb. mit Mineralsäuren u. auch mit Sulfonsäuren; über deren Auffassung vgl. l. c.

Versuche. *Dimethyldiselenid*,  $C_2H_6Se_2$ . 1 Mol.  $(CH_3)_2SO_4$  langsam in wss. Lsg. von 1 Mol.  $K_2Se_2$  einrühren (völlige Entfärbung), mit W.-Dampf dest., untere Schicht trocknen u. fraktionieren. Orangenes Öl, Kp. 155–157°, Kp.<sub>21</sub> 57°, schwerer als W., swl. in W. Vorlauf ist  $(CH_3)_2Se$ , Kp. 58°. — *Di-n-propyldiselenid*,  $C_6H_{14}Se_2$ . Aus 1 Mol.  $K_2Se_2$  in W.-A. (4:1 Voll.) u. 2 Moll.  $C_3H_7Br$  bei 80–90° wie vorst. Kp.<sub>15</sub> 103–104°. — *Di-n-butyldiselenid*,  $C_8H_{18}Se_2$ . Analog. Kp.<sub>13</sub> 129–130°. — *Methanseleninsäure*,  $CH_4O_2Se$ . 94 g Diselenid in 100 ccm W. auf 50° erwärmen, 100 g  $HNO_3$  (D. 1,4) einrühren, filtrieren, W. im Vakuum abdest., Rückstand im Exsiccator trocknen. Reinigung über das Pb-Salz; dieses mit  $H_2SO_4$  zers., Filtrat im Vakuum einengen. Krystalle, F. 134° (Zers.), ll. in W., etwas hygroskop.  $K = 6,44 \times 10^{-6}$  bei 25°. — *Pb-Salz*,  $C_2H_6O_4Se_2Pb$ . Säure mit  $NH_4OH$  neutralisieren, h. mit  $Pb(NO_3)_2$  fällen. Aus W. Nadelchen. — *Ba-Salz*. Mit Baryt. Krystallisiert schwer in wasserfreien Rosetten, sl. in W. — *Äthanseleninsäure* vgl. l. c.  $K = 5,29 \times 10^{-6}$  bei 25°. *Ba-Salz*,  $C_4H_{10}O_4Se_2Ba$ , Blättchen. — *n-Propanseleninsäure*,  $C_3H_8O_2Se$ . Wie oben über das Pb-Salz. Krystalle, F. 75°, ll. in W.  $K = 5,59 \times 10^{-6}$  bei 25°. *Pb-Salz*,  $C_6H_{14}O_4Se_2Pb$ , aus viel W. Blättchen. *Ba-Salz*,  $C_6H_{14}O_4Se_2Ba$ , Blättchen. — *n-Butanseleninsäure*,  $C_4H_{10}O_2Se$ , Krystalle, F. 68°, sl. in W.  $K = 5,13 \times 10^{-6}$  bei 25°. *Pb-Salz*,  $C_8H_{18}O_4Se_2Pb$ , aus W. Blättchen. — Die folgenden Verbb. krystallisieren aus, wenn man konz. Lsgg. der Komponenten vermischt; sie sind meist weniger l. als die Seleninsäuren selbst. *Methanseleninsäurehydrochlorid*,  $CH_4O_2Se, HCl$ , Nadeln, Zers. 100°. -*nitrat*,  $CH_4O_2Se, HNO_3$ , Prismen, F. 103°. -*sulfat*,  $2 CH_4O_2Se, H_2SO_4$ , Plättchen, F. 130° (Zers.). -*methansulfonat*,  $CH_4O_2Se, CH_3O_3S$ , Prismen, F. 142°. -*äthansulfonat*,  $CH_4O_2Se, C_2H_6O_3S$ , Nadelchen, F. 105°. -*benzolsulfonat*,  $CH_4O_2Se, C_6H_5O_3S$ , Nadelchen, F. 150° (Zers.). -*methionat*,  $2 CH_4O_2Se, CH_2(SO_3H)_2$ , Prismen, F. 128°. — *Äthanseleninsäurehydrochlorid* u. -*nitrat* vgl. l. c. -*sulfat*,  $2 C_2H_6O_2Se, H_2SO_4$ , Plättchen, F. 98°. -*methansulfonat*,  $C_2H_6O_2Se, CH_3O_3S$ , Prismen, F. 115°. -*äthansulfonat*,  $C_2H_6O_2Se, C_2H_6O_3S$ , hygroskop. Krystalle, F. 86°. -*benzolsulfonat*,  $C_2H_6O_2Se, C_6H_5O_3S$ , lange Nadeln, F. 130° (Zers.). -*methionat*,  $2 C_2H_6O_2Se, CH_2(SO_3H)_2$ , Nadeln, F. 113°. — *n-Propanseleninsäurehydrochlorid*,  $C_3H_8O_2Se, HCl$ , Nadeln, Zers. 101–102°. -*nitrat*,  $C_3H_8O_2Se, HNO_3$ , etwas hygroskop. Platten, F. 101°. -*sulfat*,  $2 C_3H_8O_2Se, H_2SO_4$ , Prismen, F. 119°. -*methansulfonat*,  $C_3H_8O_2Se, CH_3O_3S$ , Prismen, F. 122°. -*äthansulfonat*,  $C_3H_8O_2Se, C_2H_6O_3S$ , Nadelchen, F. 103°. -*benzolsulfonat*,  $C_3H_8O_2Se, C_6H_5O_3S$ , lange Nadeln, F. 136° (Zers.). -*methionat*,  $2 C_3H_8O_2Se, CH_2(SO_3H)_2$ , Nadeln, F. 115°. — *n-Butanseleninsäurehydrochlorid*,  $C_4H_{10}O_2Se, HCl$ , Nadelchen, Zers. 99°. -*nitrat*,  $C_4H_{10}O_2Se, HNO_3$ , Platten, F. 96°. -*sulfat*,  $2 C_4H_{10}O_2Se, H_2SO_4$ , Plättchen, F. 117°. -*methansulfonat*,  $C_4H_{10}O_2Se, CH_3O_3S$ , Nadelchen, F. 99°. -*äthansulfonat*,  $C_4H_{10}O_2Se, C_2H_6O_3S$ , Nadelchen, F. 98°. -*benzolsulfonat*,  $C_4H_{10}O_2Se, C_6H_5O_3S$ , Nadeln, F. 121°. -*methionat*,  $2 C_4H_{10}O_2Se, CH_2(SO_3H)_2$ , Nadeln, F. 111°. — Die Seleninsäuren u. ihre Verbb. mit starken Säuren weisen in ihren FF. die gleiche Regelmäßigkeit auf. Die Methanseleninsäure u. ihre Verbb. schm. am höchsten; die geraden Glieder schm. niedriger als die



ungeraden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54** ([4] 16). 531—38. 15/6. 1935. Groningen, Univ.) LINDENBAUM.

S. I. Ssergievskaja A. A. Kropatschewa und I. Lipowitsch, *Zur Gewinnung von  $\alpha$ -(Diäthylaminomethyl)-butanol*. Der neue Alkohol (IV) wurde sowohl auf dem Wege I  $\rightarrow$  IV als auch durch Red. des nach MANNICH erhaltenen  $\alpha$ -(Diäthylaminomethyl)-butanals mittels Na-Amalgam erhalten. Das letztere Verf. ist vorzuziehen.

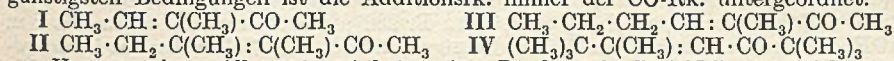


Versuche.  $\alpha$ -Chlormethylbuttersäureäthylester,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}$  (II). Kp.<sub>15</sub> 74—75°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,04, n<sub>20</sub> = 1,429. —  $\alpha$ -Diäthylaminomethylbuttersäureäthylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$  (III). Kp.<sub>15</sub> 90°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8849, n<sub>20</sub> = 1,4284. —  $\alpha$ -Diäthylaminomethylbutanol,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}$ . Kp.<sub>11</sub> 78—79°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8558, n<sub>20</sub> = 1,435. —  $\alpha$ -Diäthylaminomethylbutanol,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}$  (IV). Kp.<sub>10</sub> 85°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8619, n<sub>20</sub> = 1,4421. —  $\alpha$ -Diäthylaminomethylbutylchlorid,  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NCl}$ . Kp.<sub>10</sub> 75°. Unbeständig. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewitscheskaja Promyshlennost] **1934**. Nr. 5. 13—15.) BERSIN.

R. Garzuly-Janke, *Über Gesetzmäßigkeiten bei den Organometallen*. Vf. stellt für die Organometallverb. folgende Gesetzmäßigkeit auf (s. dazu R. GARZULY, Organometalle, Bd. 29 d. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Stuttgart 1927): Durch Einführung eines oder mehrerer Alkylreste rücken die Metallverb. in ihren Eig. um eine bzw. mehrere Stellen nach links im period. System, so sind z. B.  $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{TiOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$  u.  $(\text{CH}_3)_4\text{SbOH}$  den Alkalihydroxyden ähnlich usw. Die von v. PLÄTZ (C. **1935**. I. 682) betonte Ähnlichkeit der Salze der Dialkylverb. des dreiwertigen Tl mit denen des einwertigen Elements ist nach Vf. keine Ausnahme, sondern eine Bestätigung dieser Regel, da Thallosalze den Alkalisalzen sehr ähnlich sind. (J. prakt. Chem. [N. F.] **142**. 141—44. 12/2. 1935. Wien, Techn. Hochschule, Inst. für biochem. Technol.) THEILACKER.

J. Colonge, *Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf die aliphatischen  $\alpha$ -Äthylenketone*. Während die 1,4-Addition von  $\text{RMgX}$ -Verb. an das

konjugierte System  $\overset{1}{\text{C}}=\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}=\overset{4}{\text{O}}$  unter Bldg. von gesätt. Ketonen bei  $\alpha,\beta$ -ungesätt. aromat. Ketonen eine bekannte Erscheinung ist (vgl. z. B. MAXIM u. ANGELESCO, C. **1935**. I. 1372 u. früher), ist sie in der aliphat. Reihe bisher nur beim Äthylidenacetone beobachtet worden (KOHLER, Amer. Chem. Journ. **38** [1907]. 511), u. auch dieser Fall ist von anderer Seite bestritten worden. Um den Einfluß von Alkylsubstitutionen an den C-Atomen 1 u. 2 der Konjugation festzustellen, hat Vf. die Ketone I—IV untersucht u. Folgendes gefunden: I liefert mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  nur den ungesätt. tertiären Alkohol, mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  u.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$  neben dem Alkohol (nicht isoliert) auch das gesätt. Keton. II gab nur tertiäre Alkohole. III liefert mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  neben dem Alkohol (Hauptprod.) ein wenig gesätt. Keton, IV mit demselben Agens nur Alkohol. — Aus diesen Tatsachen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1. Wenn das C-Atom 1 ein zweites Alkyl trägt (IV), erfolgt keine Addition, sondern nur n. CO-Rk. 2. Ein Alkyl am C-Atom 2 u. Abwesenheit eines zweiten Alkyls am C-Atom 1 (I u. III) begünstigen die Addition an das konjugierte System. 3. Bei gleichzeitiger Substitution am C-Atom 2 u. zweiter Substitution am C-Atom 1 (II) tritt nur n. CO-Rk. ein. 4. Auch unter den günstigsten Bedingungen ist die Additionsrk. immer der CO-Rk. untergeordnet.

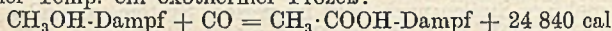


Versuche. Allgemeine Arbeitsweise: In die äth.  $\text{RMgX}$ -Lsg. (1 Mol.) unter Rühren bei einer bestimmten Temp. äth. Lsg. des ungesätt. Ketons (1 Mol.) eingetropft, nach einiger Zeit auf Eis gegossen, berechnete Menge Essigsäure zugesetzt, äth. Lsg. gewaschen, getrocknet u. dest. Gesätt. Keton als Semicarbazon isoliert, entweder durch Filtrieren oder durch Sättigen mit  $\text{CaCO}_3$  u. Entfernen des ungesätt. Alkohols mit W.-Dampf. — 3-Methylpenten-(3)-on-(2) (I) u. 3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(2) (II) vgl. C. **1931**. I. 3670. 3669. 3-Methylhepten-(3)-on-(2) (III) vgl. POWELL (C. **1925**. I. 360). 2,2,5,6,6-Pentamethylhepten-(4)-on-(3) (IV) vgl. C. **1935**. I. 1363. 2802. — 2,3-Dimethylpenten-(3)-ol-(2),  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ . Aus I u.  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  bei —5 bis 0°. Kp.<sub>85</sub> 84—86°, Kp.<sub>13</sub> 53—54°, D.<sub>15</sub><sup>15</sup> 0,873, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4535, M<sub>D</sub> = 35,33 (ber. 35,58). Dehydratisiert sich bei Dest. unter Atmosphärendruck zu einem Diäthylen-KW-stoff von Kp. 106—108°. — 3,4-Dimethylhexanon-(2). Aus I u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  bei —5 bis 0°; Ausbeute ca. 20%. Semicarbazon,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}_3$ , aus verd. A., F. 120°. Daraus das freie Keton, Kp. 153—155°, D.<sub>15</sub><sup>15</sup> 0,832,



$n_D^{15} = 1,4173$ . Vgl. C. 1931. I. 3670, ferner POWELL u. SECOY (C. 1931. I. 2331). — 3,4-Dimethyloctanon-(2),  $C_{10}H_{20}O$ . Aus I u.  $C_2H_5MgBr$ ; Ausbeute ca. 23%. Semicarbazon,  $C_{11}H_{23}ON_3$ , aus verd. A., F. 99–100°. Daraus das Keton, Kp.<sub>755</sub> (korr.) 195–196°,  $D_4^{11} 0,839$ ,  $n_D^{11} = 1,4321$ ,  $M_D = 48,2$  (ber. 48,4). — 2,3,4-Trimethylhexen-(3)-ol-(2),  $C_9H_{18}O$ . Aus II u.  $CH_3MgJ$ . Campherartig riechende Fl., Kp.<sub>5</sub> 60–61°,  $D_4^{15} 0,869$ ,  $n_D^{15} = 1,4575$ ,  $M_D = 44,54$  (ber. 44,82). — 2,3,4-Trimethylhexanol-(2). Durch Hydrierung des vorigen mit Pt. Kp.<sub>5</sub> 57–58°,  $D_4^{15} 0,853$ ,  $n_D^{15} = 1,4415$ . — 3,4,5-Trimethylhepten-(4)-ol-(3),  $C_{10}H_{20}O$ . Aus II u.  $C_2H_5MgBr$ . Kp.<sub>5</sub> 70–72°,  $D_4^{15} 0,873$ ,  $n_D^{15} = 1,4595$ ,  $M_D = 48,9$  (ber. 49,4). — 4,5,6-Trimethylocten-(5)-ol-(4),  $C_{11}H_{22}O$ , Kp.<sub>4</sub> 79–80°,  $D_4^{15} 0,871$ ,  $n_D^{15} = 1,4603$ ,  $M_D = 53,48$  (ber. 54,00). — 5,6,7-Trimethylnonen-(6)-ol-(5),  $C_{12}H_{24}O$ , Kp.<sub>5</sub> 93–94°,  $D_4^{15} 0,864$ ,  $n_D^{15} = 1,4604$ ,  $M_D = 58,37$  (ber. 58,67). — Aus III u.  $C_2H_5MgBr$  bei 15°: 1. Wenig 3-Methyl-4-äthylheptanon-(2) als Semicarbazon,  $C_{11}H_{23}ON_3$ , aus 50%ig.  $CH_3OH$ , F. 120°. 2. Als Hauptprod. 3,4-Dimethylocten-(4)-ol-(3),  $C_{10}H_{20}O$ , Kp.<sub>11</sub> 81–82°,  $D_4^{14} 0,853$ ,  $n_D^{14} = 1,4514$ ,  $M_D = 49,29$  (ber. 49,44). — 2,2,5,6,6-Pentamethyl-3-äthylhepten-(4)-ol-(3),  $C_{14}H_{28}O$ . Aus IV u.  $C_2H_5MgBr$ . Ölige, schwach riechende Fl., Kp.<sub>12</sub> 106–108°,  $D_4^{12} 0,857$ ,  $n_D^{12} = 1,4595$ ,  $M_D = 67,70$  (ber. 67,90). (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 754–61. Mai 1935. Lyon, Ecole de Chimie industr.) LINDENBAUM.

**Douglas V. N. Hardy**, Die Reaktion zwischen Kohlenmonoxyd und Alkoholen. I. Synthese von Essigsäure. Die Bldg. von Essigsäure aus Methylalkohol u. CO ist bei gewöhnlicher Temp. ein exothermer Prozeß:



u. mit Hilfe der NERNSTschen Näherungsgleichung läßt sich berechnen, daß bei Atmosphärendruck bis zu Temp. von 370° das Gleichgewicht zugunsten der Essigsäure verschoben ist u. daß bei 327° durch eine Druckerhöhung von 1 auf 50 at die Dissoziation der Essigsäure in  $CH_3OH$  u. CO von 25% auf 4% sinkt. Die Verss. zeigten, daß die Umwandlung von  $CH_3OH + CO$  in Essigsäure durch Erhöhung des Druckes, der Gasumlaufgeschwindigkeit u. der Katalysatormenge gesteigert wird. Unter den für die Apparatur (vgl. Original) optimalen Bedingungen entstanden bei einem Vers. innerhalb 14 Stdn. bei 315–318° 1,6 kg Essigsäure (frei u. gebunden) bei Verwendung einer Mischung von 700 g 87%ig.  $H_3PO_4$  u. 14 g Cu-Phosphat. Der über den Katalysator gehende  $CH_3OH$  wurde dabei zu 44,9% in Essigsäure, zu 9,5% in Dimethyläther u. zu 4,8% in freien C umgewandelt. Unverändert blieben 35,8% u. der Verlust betrug 5,0%. Der Dimethyläther spielt bei der Rk. die Rolle eines Intermediärprod., da seine Konz. in dem umlaufenden Gas immer niedrig ist (ca. 1%) u. da seine Gesamtmenge im Verlauf der Rk. abnahm, während sich die an Essigsäure gleichzeitig erhöhte. Unter Vernachlässigung der Dimethylätherbldg. beträgt die Ausbeute an Essigsäure, bezogen auf verbrauchten  $CH_3OH$  82%. Da bei dem obigen Vers. die Umlaufgeschwindigkeit 40 l komprimiertes Gas pro Stde. betrug, so sind innerhalb 14 Stdn. 5000 Mol CO durch den Katalysator gegangen unter Bldg. von 26,5 Mol Essigsäure, d. h. pro Durchgang durch den Katalysator wurden 0,5% CO umgewandelt. (J. chem. Soc. London 1934. 1335–40. Teddington, Chemical Research Lab.) CORTE.

**Jesse P. Greenstein**, Untersuchungen an mehrwertigen Aminosäuren und Peptiden. I. Die Synthese einiger vierwertiger Aminosäuren und ihrer Derivate. Vf. synthetisiert  $\alpha,\gamma,\delta$ -Triamino- $\Delta^{\delta}$ -pentensäure,  $\alpha$ -Aminotricarballylsäure u.  $\varepsilon,\varepsilon'$ -Diaminodi-( $\alpha$ -thio-n-capronsäure). Anhydroaminotricarballylsäuretetramid,  $C_{12}H_{18}N_6O_6$ , aus Acetonitriltriäthylester u. mit  $NH_3$  gesätt. A., F. 232°; daraus durch Kochen mit 5-n. NaOH, Neutralisation mit 10-n. HCl u. Reinigung über das Cu-Salz  $\alpha$ -Aminotricarballylsäure,  $C_6H_9O_6N$ , F. 196°. — Carbobenzoxycyclyl- $\alpha$ -aminotricarballylsäure,  $C_{16}H_{15}O_6N_2$ , aus Carbobenzoxycyclylchlorid u.  $\alpha$ -Aminotricarballylsäure in 2-n. NaOH, F. 72°. — Daraus durch katalyt. Red. in Ggw. von Pd Glycyl- $\alpha$ -aminotricarballylsäure,  $C_8H_{15}O_7N_2$ , F. 195°. —  $\alpha,\gamma,\delta$ -Triamino- $\Delta^{\delta}$ -pentensäuretrichlorhydrat,  $C_5H_{14}O_2N_3Cl_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , aus  $\alpha,\gamma,\delta$ -Tribenzoyltriamino- $\Delta^{\delta}$ -pentensäuremethylester mit HCl, krystallin aus Methanol-Ä., F. 171–173°. —  $\varepsilon$ -Benzoylamino- $\alpha$ -xanthogenat-n-capronsäure,  $C_{16}H_{21}NO_4S_2$ , aus xanthogensaurem Kalium u.  $\varepsilon$ -Benzoylamino- $\alpha$ -brom-n-capronsäure, krystallin aus Essigester, F. 112–114°; daraus mit  $NH_3$  anschließend Zn-HCl  $\varepsilon$ -Benzoylamino- $\alpha$ -thio-n-capronsäure,  $C_{13}H_{17}NO_3S$ , F. 158°. —  $\varepsilon$ -Amino- $\alpha$ -thio-n-capronsäurechlorhydrat,  $C_6H_{14}NO_2S$ , aus vorst. Prod. mit HCl u. Reinigung über das Hg-Salz, krystallin aus A.-Ä., F. 117–123°; daraus mit  $FeCl_3$   $\varepsilon,\varepsilon'$ -Diaminodi-( $\alpha$ -thio-n-capronsäure),  $C_{12}H_{21}O_4N_2S_2$ , F. 207°. —  $\varepsilon,\varepsilon'$ -Diguanidodi-( $\alpha$ -thio-n-capronsäure),  $C_{14}H_{28}O_4N_6S_2$ , aus O-Methylisoharnstoffchlorhydrat u.  $\varepsilon,\varepsilon'$ -Diaminodi-( $\alpha$ -thio-n-capronsäure), F. 178 bis



180°. —  $\varepsilon, \varepsilon'$ -Diphenylureido-di-( $\alpha$ -thio-n-capronsäure),  $C_{26}H_{34}O_6N_4S_2$ , aus  $\varepsilon, \varepsilon'$ -Diaminodi-( $\alpha$ -thio-n-capronsäure) u. Phenylisocyanat, F. 81°, Zers. 140°. (J. biol. Chemistry 109. 529–540. Mai 1935.) BREDERECK.

Jesse P. Greenstein, Untersuchungen an mehrwertigen Aminosäuren und Peptiden. II. Die Synthese einiger Derivate der Lysylglutaminsäure. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt die Darst. zweier Derivv. der Lysylglutaminsäure. — Anhydrolysylglutaminsäureamid,  $C_{11}H_{21}N_4O_3Cl$ , aus Lysylglutaminsäure u. HCl in absol. Methanol, dann  $NH_3$  in absol. Methanol, F. 242°. —  $\varepsilon$ -Guanido- $\alpha$ -aminocapronylglutaminsäure,  $C_{12}H_{23}O_6N_5$ , aus O-Methylisoharnstoff u. Lysylglutaminsäure, F. 95°. (J. biol. Chemistry 109. 541 bis 544. Mai 1935.) BREDERECK.

Jesse P. Greenstein, Jeffries Wyman jr. und Edwin J. Cohn, Untersuchungen an mehrwertigen Aminosäuren und Peptiden. III. Die Dielektrizitätskonstanten und die Elektrostriktion des Lösungsmittels in Lösungen von Tetrapolen. (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen  $\varepsilon, \varepsilon'$ -Diaminodi-( $\alpha$ -thio-n-capronsäure) u. Lysylglutaminsäure. Beide Säuren besitzen Moleküle mit 2 positiv geladenen Ammonium- u. 2 negativ geladenen Carboxylgruppen, wobei im einen Fall die beiden Dipole von gleicher Länge sind, im anderen Fall ungleich lang. Es wird das scheinbare Molvol. u. die DE. bei 25° bestimmt. Da die Kohlenwasserstoffketten der Diaminodithiodicaprionsäure beide in einer Ammonium- u. einer Carboxylgruppe enden, findet elektrost. Anziehung der Ketten statt, weshalb nur ein relativ kleiner Effekt auf die DE. der Lsgg. u. auf die Elektrostriktion des Lösungsm. ausgeübt wird. Bei Lysylglutaminsäure, einem Peptid einer Diamino- u. einer Aminodicarbonsäure, findet elektrost. Abstoßung zwischen den beiden positiv geladenen Ammoniumgruppen u. den beiden negativ geladenen Carboxylgruppen statt, so daß ein stabförmiges Molekül entsteht. Die geladenen Gruppen sind weit voneinander getrennt, u. es findet eine maximale Einw. auf die DE. u. die Elektrostriktion statt. (J. Amer. chem. Soc. 57. 637–42. April 1935. Boston, Mass., Harvard Medical School, Dep. of Physical Chem. and the Dep. of Zoology.) GAEDE.

F. Adickes und P. P. Peckelhoff, Zur Frage der Existenz der Kohlenoxydacetale. II. Mitt. (I. vgl. C. 1934. II. 3105.) Bei Nacharbeitung der Verss. von SCHEIBLER (C. 1934. I. 1795) über die Rk. zwischen Triphenylmethylnatrium u. Ameisensäureäthylester, die zu einem Natriumoxyäthoxymethylen enthaltenden Prod. führen sollte, zeigte sich, daß die frühere (l. c.) Annahme, der Nd. enthalte hauptsächlich Natriumoxydiäthoxymethan, indem sich das entstehende Na-Äthylat an überschüssigen Ester anlagere (vgl. C. 1931. I. 765), nicht zutreffend war. — Die Bldg. des Nd. hängt offenbar von der Reinheit des Esters ab. Gereinigter Ester gab mit Triphenylmethylnatriumslg., die aus Tritylchlorid + 1%ig. Na-Amalgam in Ä. hergestellt wurde, bei –15° auch in 4 Stdn. noch keinen Nd.; dieser fällt erst bei 0° u. Zimmertemp. oder bei –15° mit einigen Tropfen Ä. — Das Tritylnatrium geht bei der Rk. in Triphenylmethan über. Von 9 g Tritylchlorid wurden 6,5 g als fast reines Triphenylmethan u. 0,5 g Schmierens gefunden; der eigentlich zu erwartende Triphenylacetaldehyd konnte nicht nachgewiesen werden. — Bei 15–20° bildet ein Teil des Esters mit dem Tritylnatrium in langsam verlaufender Nebenrk. Na-Äthylat, Triphenylmethan u. CO; bei langsamem Erwärmen von –15° bis auf Raumtemp. tritt keine nennenswerte Menge von CO auf. — Bei Unters. der Frage, wie das Natriumformiat entsteht, das nach Meinung der Vff. von vornherein als solches im Nd. ist, während es nach SCHEIBLER erst sekundär aus Natriumoxyäthoxymethylen u. W. entsteht, kommen Vff. auf Grund von Überlegungen u. Verss. zu dem Schluß, daß der Nd. kein Natriumoxyäthoxymethylen enthält. Unklar ist noch der Weg der Entstehung des Natriumformiates. Vff. glauben an die einzig mögliche Spaltung des Esters durch das Tritylnatrium in Äthylen u. Natriumformiat; trotzdem gelang es nicht, ersteres im Ä. sicher nachzuweisen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1138–40. 12/6. 1935. Tübingen, Univ.) BUSCH.

W. A. Plotnikow, I. L. Katzelsson und S. G. Fridman, Die elektrochemische Oxydation von Toluol in ätherisch-wässrigen Lösungen von Phosphorsäure. Bei der elektrochem. Oxydation von Toluol in einer Ä.-haltigen wss. Phosphorsäurelsg. findet sowohl eine Oxydation der Methylgruppe wie auch eine Sprengung des Bzl.-Ringes statt, bei gleichzeitiger Bldg. von CO u. CO<sub>2</sub>. Die Benzaldehydausbeute ist nur gering; sie wächst mit den Ansteigen der Stromdichte. Bei geringen Stromdichten wird kein Benzaldehyd gebildet. (Allukrainian Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Wsscu-kraïnska Akademija Nauk. Sapisski Institutu Chemii] 1. 133–38. 1934.) KLEVER.

Ja. T. Eiduss, A. P. Alechina und M. W. Aristarchowa, Der Einfluß der Nitrierungsbedingungen von Formanilid auf die Ausbeute und das Verhältnis der Isomeren



des *Nitroformanilids*. Durch Variation eines Standardvers. (61 g Formanilid, 240 g 99,8%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 46,1 g 68,9%ig. HNO<sub>3</sub>) wurde gefunden: 1. daß eine Verringerung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. oder Zufuhr von W. die Ausbeute bzgl. des *o-Nitroformanilids* erhöht; 2. daß eine Erhöhung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Menge in dem Gemisch auf das Doppelte die Ausbeute an *p*- nicht beeinflußt, jedoch ein besseres Auswaschen des *o*-Isomeren gestattet, so daß das Verhältnis *p/o* in der Paste wächst; 3. daß eine Temp.-Erniedrigung zu unvollkommener Nitrierung führt; 4. daß eine Temp.-Erhöhung die Ausbeute an *p*-Verb. erniedrigt, diejenige an *o*-Verb. erhöht. (Anilinfarben-Ind. [russ.: Anilino-krassotschnaja Promyslennost] 4. 362—68. 1934.) BERSIN.

**Firmin Govaert**, Verwendung von flüssigem Chlorwasserstoff bei der Darstellung der *Dichlorarsine*. Vf. wollte das von GIBSON u. JOHNSON (C. 1932. I. 80) beschriebene u. anscheinend allgemein brauchbare Verf. für die Darst. von Alkyldichlorarsinen auf 10-*tert*.-Butyl-5,10-dihydrophenarsazin (I) anwenden. Aber dieses schm. erst bei 165° unter starker Zers., u. daher war die Ausbeute an *tert*.-Butyldichlorarsin (II) noch geringer als in den anderen Fällen (keiner über 50%). Vf. hat daher versucht, die Rk. in einem geeigneten Lösungsm. auszuführen. — 1. I in Tetralin gel., bei 120—130° HCl-Gas eingeleitet, Rk.-Prod. im Vakuum dest. Ausbeute an II sehr gering. — 2. Äth. Lsg. von I, enthaltend die 3-fache berechnete Menge HCl, im Rohr 2 Stdn. (auch 6—8 Stdn.) auf 130—135° erhitzt. Ausbeute an II minimal. — 3. I in fl. SO<sub>2</sub> gel. (tief rot), bei —25° 1 Stde. HCl eingeleitet (völlige Entfärbung), SO<sub>2</sub> verdampft. Ausbeute an II gering. — 4. I in absol. trockenen fl. HCl bei —90 bis —85° eingetragen u. geschüttelt; sofort Lsg. u. Rk. unter schwacher Gelbfärbung; nach ca. 10 Min. HCl verdampfen gelassen, Rückstand in CCl<sub>4</sub> gel. Bei schwachem Erwärmen oder nach mehrstd. Stehen weißer Nd. von fast reinem Diphenylaminhydrochlorid; durch Verdampfen des Filtrats die äquivalente Menge II, Kp.<sub>16</sub> 61°. Ausbeute 78—82%. Der Rest des verwendeten I wurde als 10-*Chlor*-5,10-dihydrophenarsazin wiedergefunden, gebildet durch Austausch des *tert*.-Butyls gegen Cl. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1603—05. 6/5. 1935.) LINDENBAUM.

**H. J. Backer**, Sulfonierung des *Mesitylens*. *Mesitylen* reagiert leicht mit Cl·SO<sub>3</sub>H u. liefert mit guter Ausbeute das *Disulfochlorid*. Aus diesem wurden die *Disulfonsäure* u. Derivv. derselben dargestellt. Durch Erhitzen des Disulfochlorids mit SO<sub>3</sub> entsteht die *Trisulfonsäure*, deren NH<sub>4</sub>-Salz rein isoliert wurde. — Nach BARTH u. HERZIG (1881) wird *K-Mesitylendisulfonat* durch Br unter Bldg. von *Dibrommesitylen* (F. 65°) zers. Diese Rk. vollzieht sich in wss. Lsg. mit der berechneten Br-Menge schon bei Raumtemp. u. verläuft wie folgt:



Versuche. *Mesitylendisulfochlorid* (I), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. 1 Mol. *Mesitylen* bei unter —5° in 3 Moll. Cl·SO<sub>3</sub>H unter Rühren eintropfen, noch 1 Stde. rühren, HCl im Vakuum bei 25° entfernen, Krystalle auf Glasfilter absaugen, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> waschen, in Eiswasser eintragen u. wieder absaugen. Aus PAe. (im App.) monokline Prismen, F. 123,5—124°. a : b : c = 0,5980 : 1 : 0,4906; β = 66° 40'. Reagiert sehr langsam mit sd. W. u. bei Raumtemp. nicht mit Br. — *Mesitylensulfochlorid*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>ClS. Ursprüngliche Mutterlauge des I in W. gießen. Aus PAe., F. 58°. In Ä. mit NH<sub>3</sub> das *Sulfamid*, aus W. Nadeln, F. 143—144°, sublimierbar. — *Strychninmesitylendisulfonat*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, 2 C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 5 H<sub>2</sub>O. I mit überschüssiger 5%ig. NaOH 1 Stde. kochen, Filtrat in sd. Lsg. von Strychnin in verd. Essigsäure gießen. Nadelchen, kein F. — *Ba-Mesitylendisulfonat*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Ba, 3 H<sub>2</sub>O. Voriges mit Baryt zerlegen, dieses mit CO<sub>2</sub> entfernen, verdampfen, aus W. umkrystallisieren. Sll. in W. — *Mesitylendisulfonsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O. Aus vorigem mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; im Vakuum verdampfen. Krystallin, sehr hygroskop., kein scharfer F., ab 85° weich. — *K-Salz*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O. Aus dem Ba-Salz u. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *Tl-Salz*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Tl<sub>2</sub>. Aus der Säure u. TlOH. Aus W. Krystalle. — *Phenylester*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. 1 Mol. I u. 2 Moll. Phenol in Lsg. von 2 Atomen Na in Amylalkohol 6 Stdn. kochen, Nd. mit W. waschen. Aus absol. Ä. Täfelchen, F. 110—111°. — *Disulfamid*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Aus I in Ä. mit NH<sub>3</sub>-Gas; mit W. waschen. Aus W. Nadelchen, F. 240°. — *Disulfonmethylanilid*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. In Chlf. mit wasserfreiem CH<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub> unter Eiskühlung; mit sd. W. waschen. Aus absol. Ä. monokline Kryställchen, F. 171 bis 171,5°. a : b : c = 1,3968 : 1 : 1,3048; β = 53° 48'. — *Disulfonmethylnitrosamid*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Voriges in Eg. mit NaNO<sub>2</sub> versetzen, nach 1 Stde. in W. gießen. Aus Bzl., Zers. 183°. — *Nitromesitylendisulfonmethylnitramid*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>10</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. 3,17 g des vorvorigen bei unter —10° in 20 cem absol. HNO<sub>3</sub> eintragen, nach 1/2 Stde. in Eiswasser gießen. Aus Eg. Kryställchen, bei 181° explodierend; swl. — *Mesitylendisulfon-*



*dimethylamid*,  $C_{13}H_{22}O_4N_2S_2$ . Aus I in Chlf. mit trockenem  $(CH_3)_2NH$  unter Eiskühlung; Chlf. abdest., mit sd. W. ausziehen. Aus A. lange Nadeln, F. 137,5—138°. — *Disulfon-tert.-butylamid*,  $C_{17}H_{30}O_4N_2S_2$ . Analog. Aus  $CH_3OH$  trikline Krystalle, F. 223° (Zers.). a: b: c = 1,115:1:0,919;  $\alpha = 107^\circ 45'$ ,  $\beta = 114^\circ 12'$ ,  $\gamma = 80^\circ 27'$ . — *Disulfanilid*,  $C_{21}H_{22}O_4N_2S_2$ . I mit Anilin  $\frac{1}{2}$  Stde. kochen, in Bzl. lösen, Filtrat mit verd. HCl ausziehen. Aus Toluol-PAc. krystallin, F. 150—151°. — *Disulfon-o-toluidid*,  $C_{23}H_{26}O_4N_2S_2$ . I in o-Toluidin lösen, Nd. mit Ä. waschen. Aus Eg. voluminöse Nadelchen, F. 178°. — *Mesitylentrisulfonsäure*. 1. 1 Teil I mit 3 Teilen  $SO_3$  im Rohr 16 Stdn. auf 105° erhitzt, Sirup in W. gegossen, filtriert, HCl entfernt, mit Baryt neutralisiert u. eingengt. Zuerst ein Salz mit Ba: S = 1:3,48. Aus dem verd. Filtrat mit A. das nicht ganz reine *Ba-Salz*,  $C_{18}H_{18}O_{18}S_6Ba_3$ , 12  $H_2O$ . — 2. 1 Teil I mit 2 Teilen  $SO_3$  16 Stdn. auf 120° erhitzt usw. Zuerst ein Ba-Salz mit Ba: S = 1:4. Mutterlauge mit  $H_2SO_4$  zers. u. mit  $NH_4OH$  neutralisiert; daraus das reine *NH<sub>4</sub>-Salz*,  $C_9H_{21}O_9N_3S_3$ , 8  $H_2O$ , aus W. Nadeln. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 544—51. 15/6. 1935. Groningen, Univ.)

LINDENBAUM.

**Samuel Machlis und Kenneth C. Blanchard**, *1-Xenyl-2-aminopropanol*. *Xenyl-aminopropanol*, ein Analogon des Norephedrins, wurde dargestellt u. auf seine pressor. Wirksamkeit untersucht. Intravenöse Injektion beim Hunde ergab, daß die pressor. Wrkg.  $\frac{1}{3}$  der des Ephedrins beträgt, doch ist die Löslichkeit zur pharmakolog. Verwendung zu gering.

**Versuche.** *4-Propionylbiphenyl*, aus Biphenyl u. Propionylchlorid in  $CS_2$  mit  $AlCl_3$ ; aus Lg. u. Chlf. glänzende Platten, F. 97°. Daß die Verb. 4- u. nicht 3-Propionylbiphenyl ist, wie WILLGERODT u. SCHOLTZ (J. prakt. Chem. [2] 81 [1900]. 396) annehmen, ergab die Oxydation mit h. wss. Permanganat, wobei nur 4-Phenylbenzoesäure gebildet wurde. —  *$\alpha$ -Brom-4-propionylbiphenyl*, aus vorigem in Eg. beim langsamen Zugeben von  $Br_2$  u. anschließendem Erhitzen auf 45°; aus A., F. 79°. —  *$\alpha$ -Isonitroso-4-propionylbiphenyl*,  $C_{15}H_{13}O_2N$ , aus 4-Propionylbiphenyl in wasserfreiem Ä. beim Durchleiten von trockenem HCl u. Zutropfen von n-Butylnitrit; aus Chlf. mkr. Nadeln, F. 176°. — *1-Xenyl-2-aminopropanolhydrochlorid*,  $C_{15}H_{18}ONCl$ , aus vorigem in HCl-haltigem absol. A. beim Hydrieren in Ggw. von Pd-Kohle; aus verd. HCl u. A. glitzernde weiße Platten, F. 235° (Zers.). Die freie Base wird durch Luft sofort zu farbigen Prodd. oxydiert. (J. Amer. chem. Soc. 57. 176—77. Jan. 1935. New York City, Univ., Washington Square College.)

CORTE.

**Raymond M. Hann und J. P. Wetherill**, *p-Fluorphenacylalkohol und einige Ester desselben*. Im Zusammenhang mit den Unterss. von JUDEFIND u. REID (C. 1920. III. 310) haben Vff. das  $\omega$ -Chlor-p-fluoracetophenon u. mittels desselben einige *p-Fluorphenacyl-ester* dargestellt. Letztere besitzen keinen Vorteil vor den schon bekannten p-Halogenphenacyl-estern, so daß ihre Darst. wegen des hohen Preises des Fluorbenzols nicht zu empfehlen ist. — *p-Fluorphenacylchlorid* oder  $\omega$ -Chlor-p-fluoracetophenon,  $C_8H_6OFCl$ . Gemisch von 75 g  $AlCl_3$ , 48 g  $C_6H_5F$  u. 150 ccm  $CS_2$  gerührt, 56 g Chloracetylchlorid eingetropft, 6 Stdn. gekocht, in Gemisch von 90 g konz.  $H_2SO_4$  u. Eis gegossen, Nd. abfiltriert; Rest aus der  $CS_2$ -Lsg. Aus A. Platten, F. 48°, flüchtig; Dampf stark tränenreizend. — *Essigsäure-p-fluorphenacyl-ester*,  $C_{10}H_8O_3F$ . Voriges mit geschm. Na-Acetat u. wenig Eg. in ca. 80%ig. A. 1 Stde. gekocht, nach Erkalten etwas A. zugefügt, um Trübung zu vermeiden, u. stehen gelassen. Aus 60%ig. A. Schuppen, F. 48,5—49,0°. — *p-Fluorphenacylalkohol*,  $C_8H_7O_2F$ . Vorigen mit  $BaCO_3$  in W. 1 Stde. gekocht, h. durch Kohle filtriert. Platten, F. 114°. — *o-, m- u. p-Nitrobenzoesäure-p-fluorphenacyl-ester*,  $C_{15}H_{10}O_5NF$ . Nitrobenzoesäure, n. NaOH u. obiges Chlorid in A. 1 Stde. gekocht, wenig W. zugesetzt. Aus A. schwach gelbliche oder farblose Nadeln, FF. 74,5, 105 u. 134°. (J. Washington Acad. Sci. 24. 526—28. 15/12. 1934.)

LINDENBAUM.

**A. J. Faworski und T. I. Temnikowa**, *Wechselbeziehungen zwischen Phenylacetyl- und Methylbenzoylcarbinol — ein neuer Fall von Tautomerie*. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 745—61. 1934. — C. 1934. II. 2674.)

BERSIN.

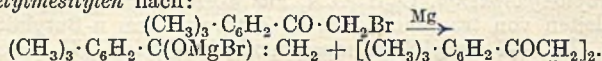
**Ben H. Nicolet**, *Die Addition von Mercaptanen an gewisse Doppelbindungen*.  $\alpha, \beta$ -Ungesättigte Ketone u. Ester addieren, wie Vf. früher (vgl. C. 1932. I. 3411 u. früher) zeigte, in Ggw. von Na-Alkoholaten leicht p-Tolylmercaptan, doch gelingt diese Addition wegen der Schwerlöslichkeit des Na-Salzes nicht im Falle der Benzalbenztrabensäure. Vf. fand nun, daß Benzalacetophenon p-Tolyl- oder Benzylmercaptan auch ohne Katalysatoren addiert unter Bldg. von Prodd. der Formel  $C_6H_5CH(SR) \cdot CH_2COC_6H_5$ .



(R = p-Tolyl bzw. Benzyl) u. ebenso leicht verläuft die Addition dieser Mercaptane an *Benzalbrenztraubensäure*. Die Addition von H<sub>2</sub>S an ungesätt. Ketone dieses Typus in Ggw. von Alkali ist von HOOPER, MACBETH u. PRICE (vgl. C. 1935. I. 80) beschrieben worden; wie Vf. feststellte, addiert Benzalacetophenon H<sub>2</sub>S auch ohne Alkalizusatz. Während *Zimtsäuremethylester* mit obigen Mercaptanen ohne Katalysatoren nicht reagiert, erfolgt die Addition — wenn auch wesentlich langsamer als bei den Ketonen — in Ggw. von Piperidin. Die Verss. wurden ausgeführt, um zu prüfen, ob die Annahme einer Addition von H<sub>2</sub>S oder CH<sub>3</sub>SH an die noch unbekannte Methylenbrenztraubensäure als erste Stufe einer möglichen biolog. Synthese des Methionins u. Homocystins wahrscheinlich ist.

**Versuche.** *β-Phenyl-β-benzylmercaptopropiophenon*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>OS, aus Benzalacetophenon u. Benzylmercaptan durch Erwärmen (5 Min.) auf dem W.-Bad, aus A., F. 71°. — *β-Phenyl-β-p-tolylmercaptopropiophenon*, analog vorigem mit p-Tolylmercaptan, F. 113°. — *α-Keto-γ-p-tolylmercapto-γ-phenylbuttersäure*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S, aus Benzal-brenztraubensäure u. p-Tolylmercaptan auf dem W.-Bad (10 Min.), aus Bzl.-PAe., F. 97—98°; Oxim, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS, aus verd. A., F. 160°. — *α-Oximino-γ-benzylmercapto-γ-phenylbuttersäure*, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS, analog vorigem mit Benzylmercaptan u. Oximierung des nicht krystallisierenden Rk.-Prod., aus Bzl.-PAe., F. 95—97°. — *β-Phenyl-β-p-tolylmercaptopropionsäuremethylester*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S, auf dem W.-Bad (2 Stdn.) aus Zimtsäuremethylester u. p-Tolylmercaptan (+ wenig Piperidin), F. 59—60°. — *α-Benzoylamino-β-phenyl-β-benzylmercaptopropionsäureäthylester*, C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>NS, aus α-Benzoylaminozimtsäureäthylester u. Benzylmercaptan (+ Piperidin) durch 5-std. Erhitzen in A., aus verd. A., F. 119—120°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1098—99. 7/6. 1935. Beltsville, Maryland, Research Laboratories of the Bureau of Dairy Industry, U. S. Department of Agriculture.) SCHICKE.

**C. Harold Fisher**, *Die Reaktion von Magnesium mit α-Haloketonen*. Mg reagiert mit α-Bromacetylesitylen nach:



Da das Löslichkeitsverhältnis der organ. Mg-Verb. in Ä. u. Ä.-Bzl. dem des aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr u. Acetomesitylen gebildeten BrMg-Enolats von KOHLER u. TISHLER (C. 1935. II. 688) ähnelt, ist anzunehmen, daß auch hier die Enolfornm vorliegt. Bei Zers. des Mg-Deriv. mit verd. Säure waren die Rk.-Prodd. 45% *Acetomesitylen* (Identifizierung als 3,5-Dinitroacetomesitylen, F. 138—139,5°), 10% *1,2-Di-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-äthan*, aus A. Krystalle, F. 136—137,5° (vgl. CONANT u. LUTZ, J. Amer. chem. Soc. 45 [1923]. 1306) u. 18% Ausgangsmaterial. — Mit α-Brom-β-phenylbenzalacetophenon reagiert Mg unter ähnlichen Bedingungen. Behandlung des Rk.-Prod. mit verd. Säure ergab einen klebrigen, gelben Körper, der nicht identifiziert wurde. (J. Amer. chem. Soc. 57. 381. Febr. 1935. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) PANGRITZ.

**Antoine Willemart**, *Beitrag zur Kenntnis der Gewinnung von gefärbten Kohlenwasserstoffen des Rubentypus*. Kurze Ref. nach C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. vgl. C. 1935. II. 847. Nachzutragen ist: Vf. hat im Verlauf dieser Unters. einige interessante Fälle von ster. Hinderung beobachtet, welche durch die tert.-Butylgruppe hervorgerufen wird. 1. Die beiden Carbinole (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OH)·C:C·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> u. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OH)·C:C·C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, welche sich durch die Entfernung des tert.-Butyls von der alkoh. Funktion unterscheiden, werden durch PCl<sub>3</sub> unter gleichen Bedingungen sehr verschieden schnell in die entsprechenden Chloride umgewandelt, nämlich das erste in 98 Stdn. zu 94%, das zweite in 1¼ Stde. zu 98%. 2. Von den beiden ungesätt. Ketonen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C·C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):CH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> u. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CO·C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wird das erste durch kurzes Erhitzen mit NH<sub>2</sub>·OH oximiert, während bei dem zweiten bis 18-std. Erhitzen erforderlich ist. Auch das Ausbleiben der Rubenbildg. bei den beiden Chloriden wird auf durch das tert.-Butyl verursachte ster. Hinderung zurückgeführt. — *ω-Trimethylacetophenon*. Aus Benzonitril u. tert.-Butyl-MgCl; Ä. unter Zusatz von Toluol langsam abdest., schließlich 2 Stdn. auf 120° erhitzen, mit Eis u. NH<sub>4</sub>Cl zers., mit W.-Dampf dest., Destillat wiederholt rektifizieren. Kp.<sub>16-18</sub> 102—103°. — *Phenyl-tert.-butyl-[phenyläthynyl]-carbinol*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O. 1. Aus Benzoylphenylacetylen u. tert.-Butyl-MgCl; Ausbeute sehr gering. 2. Phenylacetylen mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr umsetzen, nach Zusatz von *ω*-Trimethylacetophenon Ä. durch Toluol ersetzen, 3 Stdn. auf 120—130° erhitzen; weiter wie üblich; Rohausbeute 98%. 3. Phenylacetylen in absol. Ä. mit Na umsetzen, *ω*-Trimethylacetophenon zugeben, im zugeschm. Rohr 10 Tage schütteln, W. zufügen,



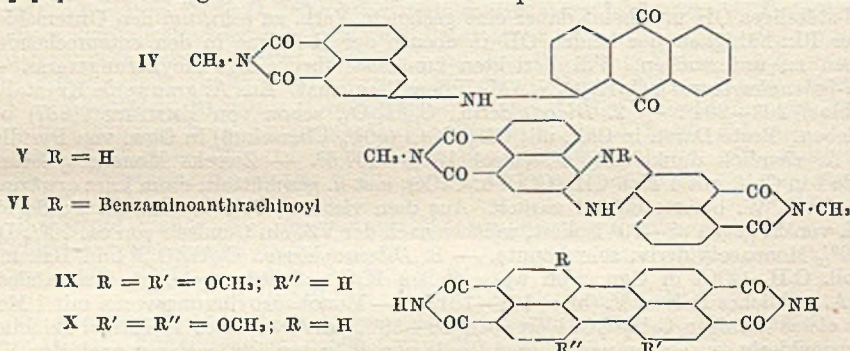
ausäthern usw.; Rohausbeute 93%. Aus Ä.-Lg. (20:1) durch langsames Verdunsten derbe Prismen, F. (bloc) 68°. — *Phenyl-tert.-butyl-[phenyläthiny]-chlormethan*,  $C_{19}H_{19}Cl$ . Voriges u.  $PCl_3$  in PAe. im Rohr 4 Tage stehen lassen, waschen, trocknen u. im Vakuum unter schwachem Erwärmen verdampfen. Aus absol. Ä.-A. durch Einengen im Vakuum Krystalle, F. (bloc) 64—65°. — *Phenyl-tert.-butylbenzoyläthylen*,  $C_{19}H_{20}O$ . 1. 1,8 g Carbinol mit 4 ccm Butyläther, enthaltend 3%  $H_2SO_4$ , 2—3 Stdn. kochen, mit Ä. extrahieren, waschen usw. 2. Chlorid in A. 2 Stdn. kochen, extrahieren usw. Aus PAe. derbe, hellgelbe Krystalle, F. (bloc) 68°. *Oxim*,  $C_{19}H_{21}ON$ , aus Ä. derbe Krystalle, F. (bloc) 128—129°. — Der *Methyläther* obigen Carbinols,  $C_{20}H_{22}O$ , bildet sich glatt, wenn man letzteres in  $CH_3OH \cdot H_2SO_4$  (10:1 Voll.) 24 Stdn. stehen läßt. Aus  $CH_3OH$ , F. (bloc) 46°. — *Diphenyl-[tert.-butyläthiny]-chlormethan*,  $C_{19}H_{19}Cl$ . Darst. wie oben; Rk. schon nach 1 Stde. beendet. — *Diphenyl-[trimethylacetyl]-äthylen*,  $C_{19}H_{20}O$ . Darst. wie oben. Aus Ä. gelbe Nadeln, F. (bloc) 66°. *Oxim*,  $C_{19}H_{21}ON$ , aus Ä. Nadeln, F. (bloc) 128—129°. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 867—82. Mai 1935.) LINDENBAUM.

**Léon Palfray und Alfred Leman**, *Chemische Aktivität der naphtholischen Wasserstoffatome des 1,7-Dioxy-naphthalins*. Das 1,7-Dioxy-naphthalin (I) enthält ein  $\alpha$ -u. ein  $\beta$ -ständiges OH u. scheint daher eine geeignete Verb. zu sein, um den Unterschied in der Rk.-Fähigkeit der beiden OH u. ebenso der H-Atome in den entsprechenden Kernen zu untersuchen. Vff. berichten zunächst über einige Acylierungsverss. — 1. *Di-[phenylcarbamat]*,  $C_{24}H_{18}O_4N_2$ . Mit Phenylisocyanat. Aus A. grauweiße Krystalle, F. (bloc) 203—204°. — 2. *Diacylderiv.*,  $C_{14}H_{12}O_4$ , schon von EMMERT (1887) beschrieben. Beste Darst. in Chlf. mit  $CH_3 \cdot COCl$  (50% Überschuß) in Ggw. von Pyridin. Aus A. ziemlich dunkelgelb, F. (bloc) 106,5—107,5°. — Zwecks Monoacylierung wurde I in Chlf. mit 1 Mol.  $CH_3 \cdot COCl$  u.  $CaCO_3$  erst k. geschüttelt, dann kurz erwärmt. Zusatz von W. lieferte 60% I zurück. Aus dem viscosen Chlf.-Rückstand wurde ein Prod. von F. gegen 68—70° isoliert, welches nach der VZ. ein Gemisch von ca. 70% Di- u. 30% Monoacylderiv. sein könnte. — 3. *Dibenzoylderiv.*,  $C_{24}H_{16}O_4$ . I in Bzl. mit 2 Moll.  $C_6H_5 \cdot COCl$  in Ggw. von wasserfreiem  $K_2CO_3$  2 Stdn. gekocht, Bzl. abdest. Aus A. gelbliches Pulver, F. (bloc) 101—101,5°. — Monobenzoylierungsverss. mit 1 Mol. oder etwas weniger  $C_6H_5 \cdot COCl$  ergaben 20—30% unverändertes I, Harze, reichlich Dibenzoylderiv. u. ein orangebraunes Prod. von F. gegen 53°, welches nach der VZ. ein Gemisch von ca. 70% Di- u. 30% Monobenzoylderiv. sein könnte. — Nach diesen Ergebnissen scheint der Unterschied in der Aktivität der beiden OH des I ziemlich gering zu sein. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1328—31. 8/4. 1935.) Lb.

**E. M. Francis und J. L. Simonsen**, *Derivate von Naphthalsäuremethyliimid*. Da aus Naphthalimid u. *Naphthalsäuremethyliimid* (I) Perylenfarbstoffe erhalten werden können, untersuchen Vff. die Derivv. von I auf ihre Brauchbarkeit als Zwischenprodd. für Farbstoffe. I ist sehr reaktionsträge u. läßt sich mit Säurechloriden oder -anhydriden nach FRIEDEL-CRAFTS nicht umsetzen. Bei der Nitrierung von I in Acetanhydrid entsteht die Dinitroverb. VII oder 3-Nitronaphthalsäuremethyliimid,  $C_{13}H_8O_4N_2$  (II). Nadeln (aus Eg.), F. 226—228°. Die Verb. entsteht auch bei der Einw. von Dimethylsulfat u.  $K_2CO_3$  auf eine Nitrobenzollsg. von 3-Nitronaphthalimid ( $C_{12}H_6O_4N_2$ , Nadeln mit F. 308°, aus 3-Nitronaphthalsäureanhydrid u. wss.  $NH_3$ ). — 3-Aminonaphthalsäuremethyliimid,  $C_{13}H_{10}O_4N_2$  (III). Durch Red. einer sd. alkoh. Lsg. von II mit  $Na_2S_2O_4$ . Gelbe Nadeln (aus Xylol), F. 278—280°. Das Diazoniumsulfat dieser Base liefert beim Verkuppeln mit  $\beta$ -Naphthol die Azoverb.  $C_{13}H_{15}O_3N_3$ , kleine rote Nadeln (aus Nitrobenz.), F. 315—317°. *Acetylderiv.* von III,  $C_{15}H_{12}O_3N_2$ , Nadeln (aus Nitrobenz.), F. 329—330°. — 3-Oxynaphthalsäuremethyliimid,  $C_{13}H_8O_5N$ , entsteht bei der Phenolspaltung des Diazoniumsulfats von III. Gelbe Nadeln (aus Dichlorbenzol), F. 272—273°. — 3-Chlornaphthalsäuremethyliimid,  $C_{13}H_8O_4NCl$ , Nadeln (aus A.), F. 182 bis 183°. Reagiert nicht mit 1-Aminoanthrachinon. — Bei den Kondensationsprodd. von III (IV u. Benzamino-derivv.) konnte kein Ringschluß zu Carbazolen erwirkt werden. 3-[Anthrachinonyl-(1')-amino]-naphthalsäuremethyliimid,  $C_{27}H_{16}O_4N_2$  (IV) entsteht beim Erhitzen von III mit 1-Chloranthrachinon, Kupferchlorid, Natriumacetat in *Amylalkohol* auf 160—170°. Braune, mikroskop. Nadeln (aus Pyridin), F. 286—287°. Färbt Baumwolle schwachbraun (blaßrote Küpe). Aus den gleichen Komponenten entstand beim Erhitzen in Nitrobenz. ein Gemisch aus Anthrachinon u. einer Verb.  $C_{26}H_{16}O_4N_4$  (purpurrote Platten, die oberhalb 400° schmelzen), der vielleicht die Konst. V zukommt. — *Benzamino-(5')-deriv.* von IV,  $C_{34}H_{21}O_5N_3$ , wurde analog der Verb. IV bei Kondensation von III mit 1-Chlor-5-benzaminoanthrachinon in *Amylalkohol* erhalten (7 Stdn.; 3 at Druck). Rote Nadeln (aus Pyridin), F. 338—339°. Dieselbe



Kondensation in Nitroblz. ergab 1-Benzaminoanthrachinon u. eine Verb.  $C_{47}H_{27}O_7N_5$  (rote Nadeln aus Nitroblz., F. 331—333°), der vielleicht die Konst. VI oder eine andere im Original diskutierte Formel zukommt. — Das *Benzamino-(4')-deriv.* von IV, F. 330—331°, u. eine der Verb. VI analoge Verb., F. 320—323°, wurden durch Kondensation von III mit 1-Chlor-4-benzaminoanthrachinon in Amylalkohol bzw. Nitrobenzol erhalten. — 3,6-Dinitronaphthalsäuremethylimid,  $C_{13}H_7O_6N_3$  (VII), blaßgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 280°, wurde aus I durch Nitrierung in Acetanhydrid sowie aus 3,6-Dinitronaphthalsäureanhydrid u. Methylamin hergestellt. — 3,6-Diaminonaphthalsäuremethylimid (VIII),  $C_{13}H_{11}O_2N_3$ , goldgelbe Nadeln (aus Anilin), F. oberhalb 400°. Diacetylverb.,  $C_{17}H_{15}O_4N_3$ , gelbe Nadeln (aus Eg.), die sich bei 383—384° zers. Kondensationsprod. von VIII u. 1-Chlor-4-benzaminoanthrachinon:  $C_{34}H_{22}O_5N_4$ , blaue Nadeln (aus Anilin), F. 295—297°, sintert bei 280°. Es kondensiert also nur eine Aminogruppe. Färbt Baumwolle in schwach grauer Nilan (portweinrote Küpe). — 4-Benzoylnaphthalsäuremethylimid,  $C_{20}H_{13}O_3N$ , Nadeln (aus Toluol), F. 190—191°, aus 4-Benzoylnaphthalsäureanhydrid u. wss. Methylamin. Gibt mit  $Na_2S_2O_4$  eine rote Lsg. Läßt sich nicht in das entsprechende Benzanthron überführen.

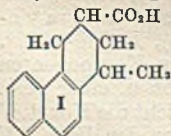


Durch Erhitzen von 3-Oxynaphthalimid (ANSELM, ZUCKMAYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 32 [1899]. 3288) u. KOH in A. auf 230° u. Methylierung des Rk.-Prod. mit Dimethylsulfat u. Alkali wurde ein  $\alpha$ -Diimid von 1,7- (oder 1,12)-Dimethoxyperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure,  $C_{24}H_8O_4N_2(OCH_3)_2$  (vielleicht IX) erhalten. Lange dünne schwarze Nadeln (aus Nitroblz.), die oberhalb 400° schmelzen. Die Lsg. in  $H_2SO_4$  ist grün. Die blaue alkal. Hyposulfitküpe färbt Baumwolle leuchtend purpur bis lila. — Ein  $\beta$ -Diimid, vielleicht mit der Konst. X, entstand bei der Oxydation von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid mit  $MnO_2$  u.  $H_2SO_4$  bei Ggw. von Borsäure u. Methylierung des Rk.-Prod. Schwarze Nadeln (aus Nitroblz.), die oberhalb 400° schmelzen. Die Lsg. in  $H_2SO_4$  ist blau mit schwach grünem Schimmer. Färbt Baumwolle in einem mehr nach Rot liegenden Ton als das  $\alpha$ -Isomere. (J. chem. Soc. London 1935. 496—99. April. Bangor, Univ. College of North Wales.)

ELSNER.

G. Darzens und André Lévy, Neues Verfahren zur Synthese von Hydrophenanthren-derivaten und Phenanthrenkohlenwasserstoffen. (Vgl. C. 1935. I. 3788 u. früher.) Vff. haben festgestellt, daß das allgemeine Verf. der Synthese von Naphthalinderiv. durch Cyclisierung von Benzylallylessigsäuren auf die Phenanthrenreihe erweitert werden kann. Folgende Synthese wurde durchgeführt:  $\alpha$ -[Chlormethyl]-naphthalin,  $C_{10}H_7 \cdot CH_2Cl$ . Nach dem BLANCSchen Verf. in verbesserter Ausführung. —  $\alpha$ -Menaphthylmalonsäureäthylester,  $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ . Aus vorigem mit Na-Malonester. Krystalle, F. 32°. Von MAYER u. SIEGLITZ (C. 1922. III. 612) als Fl. beschrieben. —  $\alpha$ -Menaphthylallylmalonsäureäthylester,  $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot C(C_3H_5)(CO_2C_2H_5)_2$ . Durch Allylierung des vorigen wie üblich. Kp. 209°, F. 28°. — Freie Säure, sehr viscos. Fl. —  $\alpha$ -Menaphthylallylessigsäure,  $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . Aus voriger bei 185—190°. F. 73,5°. — 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrencarbonsäure-(3) (I),  $C_{16}H_{16}O_2$ . Durch 48-std. Erwärmen der vorigen mit der 3-fachen Menge  $H_2SO_4$ -Eg. (1:1). F. 157°. Daneben bildet sich, wie in den früheren Fällen, ein isomeres Lacton, F. 98°. — 1-Methylphenanthrencarbonsäure-(3).

Durch Dehydrierung der I mit S bei 265°. F. 241°. — 1-Methylphenanthren. Durch Erhitzen der vorigen mit 10% Cu-Pulver auf 400—420°. F. 123,5°. Pikrat, F. 138°.

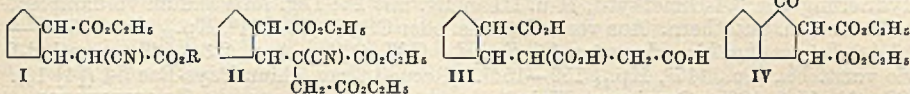




*Styphnat*, F. 148,5°. Durch CrO<sub>3</sub>-Oxydation *1-Methylphenanthrenchinon*, F. 195,5°. Vgl. HAWORTH (C. 1932. II. 536). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 2187—89. 24/6. 1935.)

LINDENBAUM.

J. C. Bardhan und S. K. Banerji, *Derivate des Bicyclo-[0,3,3]-octans*. Die Kondensation von Cyclopenten-(1)-carbonsäureester-(1) mit Na-Cyanessigester lieferte, entgegen den Angaben von SIRCAR (C. 1927. II. 1349) u. COOK u. LINSTED (C. 1934. II. 3932), nur wenig Diester I (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); Hauptprod. war die Estersäure (R = H). Das Rohprod. gab aber, mit Bromessigester kondensiert, den Cyanester II mit guter Ausbeute. Dieser wurde zur Säure III hydrolysiert u. deren Triester zu IV cyclisiert. Bei der Verseifung von IV wurde das mittlere Carboxyl eliminiert.



Versuche. *Cyclopenten-(1)-carbonsäureäthylester-(I)*. Aus Cyclopentanol-(1)-carbonsäureäthylester-(1) in Bzl. mit POCl<sub>3</sub>. Kp.<sub>4</sub> 70°. Freie Säure, F. 121°. — Je 1 Mol. des vorigen, Cyanessigester u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa wurden in wenig absol. A. verschieden lange erhitzt, Gemisch in W. gegossen, Prod. in neutrale u. saure Fraktion zerlegt. Erstere war *α-Cyan-1-carbäthoxycyclopentan-2-essigsäureäthylester* (I, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>5</sub> 162°. Letztere war *α-Cyan-1-carbäthoxycyclopentan-2-essigsäure* (I, R = H); wurde bei der Vakuumdest. zum *1-Carbäthoxycyclopentan-2-acetonitril*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>4</sub> 128°, Kp.<sub>757</sub> 265°, decarboxyliert u. durch 5-std. Erhitzen mit absol. A. u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im A.-Dampfstrom zu I (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) verestert. Durch 6-std. Erhitzen der Ester I mit 65%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder des Nitrilesters mit konz. HCl wurde *trans-1-Carboxycyclopentan-2-essigsäure*, F. 66°, erhalten (vgl. LINSTED u. MEADE, C. 1934. II. 3928). — *α-Cyan-1-carbäthoxycyclopentan-2-bernsteinsäureäthylester* (II), C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N. Cyclopentencarbonsäureester u. Na-Cyanessigester wie oben 12 Stdn. erhitzt (jetzt Verhältnis von Estersäure I zu Diester I wie 12:1), in Eis gekühlt, mit Bromessigester versetzt, bis zur Neutralität auf Dampfbad erhitzt, in viel W. gegossen, ausgeäthert usw. Etwas viscoses Öl, Kp.<sub>5</sub> 207°. — *1-Carboxycyclopentan-2-bernsteinsäure* (III), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. II mit ca. 60%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 Stdn. gekocht, so daß der gebildete A. verdampfte, Nd. mit möglichst wenig W. gewaschen. Aus W. Prismen, F. 202°. — *Triäthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>. Mit alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im A.-Dampfstrom, Kp.<sub>4</sub> 172°. Wird durch sd. konz. HCl leicht verseift. — *Bicyclo-[0,3,3]-octanon-(2)-dicarbonsäure-(3,4)-diäthylester* (IV), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Vorigen in Bzl. mit Na-Pulver 3 Stdn. gekocht, unter Eiskühlung mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, Bzl.-Schicht mit Soda gewaschen usw. Kp.<sub>4</sub> 166°. In A. mit FeCl<sub>3</sub> rötlichviolett. — *Bicyclo-[0,3,3]-octanon-(2)-carbonsäure-(4)*. IV mit ca. 12%ig. HCl 3 Stdn. gekocht, mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gesätt. u. ausgeäthert. Aus dem Öl wie üblich das *Semicarbazon*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus absol. A., F. 210°. Daraus mit HCl regenerierte Keton-säure war gummös u. krystallisierte im Vakuumexsiccator langsam teilweise; vielleicht cis-trans-Gemisch. (J. chem. Soc. London 1935. 474—76. April. Calcutta, Univ.) Lb.

H. J. Backer und C. C. Bolt, *Thiacyclopentan-1,1-dioxyde* (Tetramethylensulfone). (Vgl. C. 1934. II. 942. 1935. I. 3135.) Die l. c. beschriebenen *Thiacyclopenten-(3)-1,1-dioxyde* (Butadiensulfone) zerfallen beim Erhitzen in ihre Komponenten, SO<sub>2</sub> u. die Butadiene; die Zers.-Tempp. liegen zwischen 115 u. 145°. Durch Hydrierung derselben erhält man die *Thiacyclopentan-1,1-dioxyde* (Tetramethylensulfone), welche sehr beständig sind, denn sie können unzers. dest. werden, einige sogar unter at-Druck. Nur die *3-Methylverb.* ist etwas weniger beständig (Zers.-Punkt 112—115°) als Isopren-sulfon (Zers.-Punkt 115—117°). Die Hydrierungsgeschwindigkeit der ungesätt. Sulfone hängt wesentlich von der Lage der Doppelbindung ab. So wird im *3-Methyl-4-methylen-thiacyclopenten-(2)-1,1-dioxyd* (II; l. c.) zuerst die Methylenfunktion, dann erst die ringständige Doppelbindung hydriert. Das Endprod. dieser Hydrierung wurde aus 3 ungesätt. Sulfonen erhalten (vgl. Versuchsteil), wobei sich gezeigt hat, daß die 4-ständige Methylen-doppelbindung die aktivste u. die 3,4-Doppelbindung die stabilste ist, wahrscheinlich infolge ster. Schutzes.

Versuche. *Thiacyclopentan-1,1-dioxyd* ist in der Literatur als bei 8—10° krystallisierende Fl. beschrieben. Durch Hydrierung des *Thiacyclopenten-(3)-1,1-dioxyds* (I) (STAUDINGER, C. 1930. II. 2829) in wss. Lsg. mit Pd-Koll.; dann mit Ä. perkolieren. Kp.<sub>15</sub> 149,5—150°, krystallin erstarrend, F. 20—21°. — *3-Methylthiacyclopentan-1,1-dioxyd* vgl. EIGENBERGER (C. 1932. I. 43). Kp.<sub>2-3</sub> 102—103°, bei



0—1° krystallisierend. — *3-tert.-Butylthiacyclopentan-1,1-dioxyd*,  $C_8H_{10}O_2S$ . Durch Hydrierung des 3-tert.-Butyl-I in Chlf. oder schneller in Eg. mit Pt. Aus verd. A., F. 42—42,5°, Kp.<sub>2-3</sub> 137—138°. — *3-Phenylthiacyclopentan-1,1-dioxyd*,  $C_{10}H_{12}O_2S$ . Wie vorst. aus 3-Phenyl-I. Aus 10%ig. A. oder PAe., F. 96—97°, Kp.<sub>15</sub> 220—221°, Kp.<sub>760</sub> 351 bis 354°. — *3-Cyclohexylthiacyclopentan-1,1-dioxyd*,  $C_{10}H_{18}O_2S$ . Wie vorst. in Eg. bei längerer Rk.-Dauer. Aus PAe., F. 62,5—63°, Kp.<sub>14</sub> 202—204°. — *3,4-Dimethylthiacyclopenten-(2)-1,1-dioxyd* (III),  $C_6H_{10}O_2S$ . Durch Hydrierung von II in wss. Lsg. mit Pd-Kolloid; dann ausäthern. Aus W., F. 120—121°. — *3,4-Dimethyl-2,3-dibromthiacyclopentan-1,1-dioxyd*,  $C_6H_{10}O_2Br_2S$ . Aus III in Eg. mit 1 Mol. Br bei 70°; Lsg. verdampfen. Aus W., F. 213—214°. — *3,4-Dimethylthiacyclopentan-1,1-dioxyd*,  $C_6H_{12}O_2S$ . Durch Hydrierung von 3,4-Dimethyl-I, II u. III in Eg. mit Pt; Lsg. im Vakuum verdampfen, in W. lösen u. ausäthern. Aus verd. A., PAe. oder CS<sub>2</sub>, F. 50—51°, Kp.<sub>15</sub> 136—137°. — *2,3,4,5-Tetramethylthiacyclopentan-1,1-dioxyd*,  $C_8H_{10}O_2S$ . Aus 2,3,4,5-Tetramethyl-I wie vorst. Fl., Kp.<sub>2</sub> 117°, Kp.<sub>14</sub> 152—154°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 538—44. 15/6. 1935. Groningen, Univ.)

LINDENBAUM.

William John Boyd und William Robson, *Synthese des Indol-3-aldehyds und seiner Homologen*. Vff. haben die von ELLINGER (Ber. dtsh. chem. Ges. 39 [1906]. 2520) beschriebene Synthese des Indol-3-aldehyds durch Erhöhung der Alkalimenge wesentlich verbessert (Ausbeute früher 9, jetzt 31%). Im Dampfdestillat befindet sich wie früher 3-Chlorchinolin, aber nur sehr wenig unverändertes Indol. Das Verf. wurde mit gleichem Erfolg auf 2- u. 5-Methylindol angewendet. — Das für die Synthese des noch unbekannten 7-Methylindol-3-aldehyds erforderliche 7-Methylindol ist schon von KRUBER (C. 1927. I. 543) synthetisiert worden. Es ist Vff. gelungen, dieses Verf. an verschiedenen Stellen zu verbessern. — Eine andere Synthese des Indol-3-aldehyds durchläuft folgende Stufen: Indol-2-carbonsäureäthylester → Indol-3-aldehyd-2-carbonsäureäthylester → Indol-3-aldehydanil-2-carbonsäure → Indol-3-aldehydanil → Indol-3-aldehyd. Die Decarboxylierung der Säure ist der schwierigste Teil der Synthese u. versagte im Falle des 5- u. 7-Methylhomologen fast ganz. — Nach BARGER u. EWINS (Biochemical J. 11 [1917]. 58) liefert 2-Methylindol, dem ursprünglichen GATTERRMANNschen Verf. unterworfen, den 2-Methylindol-3-aldehyd mit sehr guter Ausbeute. Als Vff. diese Synthese in der Zn(CN)<sub>2</sub>-Modifikation wiederholten, erhielten sie ziemlich wenig Aldehyd; Hauptprod. war das schon von FISCHER u. PISTOR (C. 1924. I. 183) beschriebene Tri-[2-methylindolyl-(3)]-methan; Trennung mittels h. A.

Versuche. Indol-3-aldehyd,  $C_8H_7ON$ . 20 g Indol, 150 ccm Chlf. u. 400 ccm A. gekocht, Lsg. von 250 g KOH in 300 ccm W. in 4—5 Stdn. eingetropt, noch 30 Min. gekocht, KCl abgesaugt u. mit A. gewaschen, Filtrate mit Dampf dest., bis kein 3-Chlorchinolin mehr überging. Wss. Fl. vom Teer dekantiert, diesen in wenig h. A. gel., in h. W. gegossen, bis zum Absetzen des Teers gekocht u. h. filtriert, dies wiederholt; alle Filtrate stark eingeengt. Ausbeute 7,5 g. Aus W., F. 198°. — 7-Methylindol-2-carbonsäureäthylester. 60 g Brenztraubensäure-o-tolyldiazon (Darst. verbessert) in 500 ccm k., mit HCl gesätt. absol. A. gel., nach Stehen über Nacht in 5 l W. gegossen, erhärteten Nd. isoliert u. mit überhitztem W.-Dampf dest. Aus 80%ig. A., F. 128°. Weitere Mengen durch Füllen der Mutterlauge mit W. u. Extrahieren mit w. PAe. — 7-Methylindol-2-carbonsäure,  $C_{10}H_9O_2N$ . Vorigen mit 6%ig. alkoh. KOH 30 Min. gekocht, in W. gegossen, A. abdest., mit Säure gefällt. Aus verd. A. Nadeln, F. 173°. — 7-Methylindol,  $C_8H_7N$ . Vorige in verd. NH<sub>4</sub>OH gel., zur Trockne verdampft, NH<sub>4</sub>-Salz im Dest.-Kolben vorsichtig auf 240° erhitzt, kondensiertes (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch Erwärmen entfernt, Prod. dest. Ausbeute 62%. Aus A., dann PAe. Platten, F. 82°. Pikrat, aus PAe. Nadeln, F. 172°. — 7-Methylindol-3-aldehyd,  $C_{10}H_9ON$ . Aus vorigem wie oben. Ausbeute 30—35%. Sandige Prismen oder Platten, F. 202°. — 3-Chlor-8-methylchinolin,  $C_{10}H_8NCl$ . Nebenprod. des vorigen aus dem Dampfdestillat. Aus verd. A. lange Nadeln, F. 55°. — Wurde das Brenztraubensäure-o-tolyldiazon in absol. A. gel., mit HCl-Gas gesätt., so daß sich das Gemisch erhitzte, u. dann stehen gelassen, so schied sich ein weißer, krystalliner Nd. ab. Aus W., F. 283° (Zers.), Zus. C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (?). Es handelt sich wohl um ein Säureamid, denn das Prod. entwickelte NH<sub>3</sub> beim Erhitzen mit verd. NaOH, u. aus der Lsg. fällte HCl eine Säure C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (?), aus W., F. 235°. — Indol-3-aldehyd-2-carbonsäureäthylester,  $C_{12}H_{11}O_3N$ . In Gemisch von Indol-2-carbonsäureester, Zn(CN)<sub>2</sub> u. absol. A. unter Rühren mehrere Stdn. HCl-Gas geleitet (erst Eiskühlung, dann W.-Bad), nach längerem Stehen Ä. abgegossen, Imidchlorid mit W. gekocht. Aus verd. A., dann Chlf., F. 188—189°. — Indol-3-aldehydanil-2-carbonsäure,  $C_{16}H_{12}O_2N_2$ . Vorigen mit verd. alkoh. NaOH 15 Min. erhitzt, in



die h. Lsg. Anilin eingerührt, nach Erkalten mit verd. HCl gegen Kongo neutralisiert. Aus verd. A. gelbe Nadeln, F. 244—245°. — *Indol-3-aldehydanil*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Vorigo in Paraffin auf 210° erhitzt, nach beendeter Gasentw. mit PAe. gefällt. Aus Chlf., dann PAe., F. 123°. Vergleichspräparat durch Erhitzen von Indol-3-aldehyd mit Anilin. Daraus der freie Aldehyd durch Erwärmen mit sehr verd. Essigsäure. — *7-Methylindol-3-aldehyd-2-carbonsäureäthylester*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Aus 7-Methylindol-2-carbonsäure-ester wie oben. Aus A., F. 189°. — *7-Methylindol-3-aldehydanil-2-carbonsäure*, F. 255° (Zers.). Daneben ein unl. gelbes Prod. von F. 245°. — *7-Methylindol-3-aldehydanil*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, F. 128°. (Biochemical J. 29. 555—61. März 1935. London, Univ.) LB.

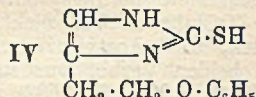
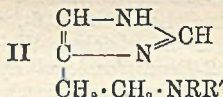
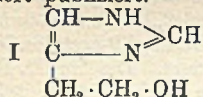
S. G. P. Plant, K. M. Rogers und S. B. C. Williams, *Die Friedel-Craftssche Reaktion in der Carbazolreihe*. Bei dieser Rk. mit einfachen Säurehalogeniden scheinen sich Carbazole mit freiem NH einerseits u. 9-Acylcarbazole andererseits ganz verschieden zu verhalten (vgl. C. 1932. II. 3399. 1935. I. 67). Erstere scheinen auch bei ungenügender Säurehalogenidmenge 2 Acyle in den Stellungen 3 u. 6, letztere nur 1 Acyl in Stellung 2 aufzunehmen. Vff. untersuchen, ob hier allgemein gültige Regeln vorliegen. — Carbazol selbst lieferte mit CH<sub>3</sub>·COBr u. AlCl<sub>3</sub> ein Diacetylderiv., u. zwar auch bei beschränkter CH<sub>3</sub>·COBr-Menge, wobei ein Teil des Carbazols zurückgewonnen wurde. Die Konst. der Prod. wurde — nach anfänglichen Mißerfolgen (vgl. Versuchsteil) — durch CLEMMENSEN-Red. u. Identifizierung des Red.-Prod. mit synthetisiertem 3,6-Diäthylcarbazol bestimmt. Demnach lag 3,6-Diacetylcarbazol vor. — Aus 3-Benzoylcarbazol u. CH<sub>3</sub>·COBr einerseits, 3-Acetylcarbazol u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl andererseits wurde dasselbe Prod. erhalten, welches folglich 3-Benzoyl-6-acetylcarbazol sein muß. — 9-Methylcarbazol lieferte, u. zwar auch mit nur 1 Mol. CH<sub>3</sub>·COBr, das 3,6-Diacetylderiv., ident. mit dem Methylierungsprod. des 3,6-Diacetylcarbazols. — Aus 9-Benzoylcarbazol u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl haben Vff. nicht, wie l. c. berichtet, 3,6-, sondern 2,9-Dibenzoylcarbazol erhalten, u. 9-Acetylcarbazol lieferte in gleicher Weise 2-Benzoyl-9-acetylcarbazol. Diese beiden Verb. wurden zum 2-Benzoylcarbazol hydrolysiert. Die im D. R. P. 555312 (C. 1932. II. 2532) unter diesem Namen beschriebene Verb. von F. > 360° muß etwas anderes sein. — Durch diese Resultate werden die obigen Substitutionsregeln bestätigt.

Versuche. 3,6-Diacetylcarbazol, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Darst. in sd. CS<sub>2</sub> (1 Stde.); verdampft, mit HCl-Eis zers. Aus A. Prismen, F. 232°. — 3,6,9-Triacetylcarbazol, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Voriges in Aceton mit CH<sub>3</sub>·COCl u. 35°/ig. KOH geschüttelt, mit W. verd. Aus Eg. Nadeln, F. 220°. — 3,6-Diacetyl-9-methylcarbazol, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. 1. Ebenso mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 2. Aus 9-Methylcarbazol wie oben. Aus Eg. Prismen, F. 192°. — 2-Nitro-4,4'-diacetyldiphenylamin, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. p-Aminoacetophenon, 4-Brom-3-nitroacetophenon, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. etwas Cu bei 150° bis zum beendeten Schäumen geführt, mit sd. A. extrahiert (Kohle), in verd. HCl gegossen. Aus CH<sub>3</sub>OH rote Prismen, F. 177°. — 5,4'-Diacetyl-1-phenylbenzotriazol, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Voriges in Eg. mit SnCl<sub>2</sub> u. konz. HCl 10 Min. gekocht, mit konz. NaOH alkalisiert u. ausgeäthert, Amin in w. Eg. mit NaNO<sub>2</sub>-Lsg., dann W. versetzt. Aus A. Platten, F. 224°. — 2-Nitro-4-acetyl-4'-äthyldiphenylamin, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Wie oben mit p-Aminoäthylbenzol, aber ohne Cu. Aus CH<sub>3</sub>OH rote Prismen, F. 85°. — 2-Amino-4-acetyl-4'-äthyldiphenylamin, aus A. gelbe Prismen, F. 106°. — 5-Acetyl-1-phenyl-4'-äthylbenzotriazol, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. Nadeln, F. 143°. Verss., dieses u. obiges Benzotriazol in Carbazole umzuwandeln, waren erfolglos. — 3,6-Diäthylcarbazol, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N. Aus 3,6-Diacetylcarbazol nach CLEMMENSEN in Ggw. von etwas Anisol. Nach Vakuumdest. aus Eg. Platten, F. 119°. — 3,6-Diäthyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N. p-Äthylcyclohexanon (v. BRAUN u. Mitarbeiter, C. 1933. II. 3365) mit p-Äthylphenylhydrazin kurz erwärmt, gebildetes Hydrazon mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 Min. gekocht. Aus CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 87—88°. — *Synthet. 3,6-Diäthylcarbazol*. Voriges in Chinolin mit S <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stde. gekocht, in Eis-verd. HCl gegossen u. ausgeäthert, Ä.-Rückstand mit etwas Fe-Feilicht im Vakuum dest. Aus Eg., dann CH<sub>3</sub>OH Platten, F. 117—119°. — 3-Acetylcarbazol. Früheres Verf. (l. c.) verbessert: 14 g 9-Acetylcarbazol u. 10 g AlCl<sub>3</sub> in 120 ccm Nitrobenzol 15 Min. auf 120° erhitzt, in verd. HCl gegossen, Nitrobenzol abgelassen; weiter wie früher. — 3-Benzoyl-6-acetylcarbazol, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. 1. Aus vorigem, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl u. AlCl<sub>3</sub> in k. Nitrobenzol (1 Tag) oder in sd. CS<sub>2</sub> (1 Stde.). 2. Aus 3-Benzoylcarbazol, CH<sub>3</sub>·COBr u. AlCl<sub>3</sub> in sd. CS<sub>2</sub> (6 Stdn.). Aus Toluol, Eg., A. graue oder hellgrüne Prismen, F. 209—210°. — 2,9-Dibenzoylcarbazol, C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Darst. in sd. CS<sub>2</sub> (4 Stdn.). Aus A., dann Toluol Prismen, F. 140—142°. — 2-Benzoyl-9-acetylcarbazol, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus A. hellbraune Nadeln, F. 136—137°. — 2-Benzoylcarbazol, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>ON. Durch 1-std. Kochen der beiden vorigen



Verbb. mit wss.-alkoh. KOH u. Fällen mit W. Aus Eg. grünlichgelbe Platten, F. 163° Kalischmelze ergab *Carbazol-2-carbonsäure* (vgl. C. 1935. I. 67). (J. chem. Soc. London 1935. 741—44. Juni. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) LINDENBAUM.

B. Garforth und F. L. Pyman, 4 (5)- $\beta$ -Alkylaminoäthylglyoxaline. Vff. arbeiteten eine neue Darst.-Methode für das bisher schwer zugängliche 4 (5)-( $\beta$ -Oxyäthyl)-glyoxalin (I) (vgl. WINDAUS, OPITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 44 [1911]. 1721) aus, um die daraus leicht zu erhaltenden  $\beta$ -N-alkylierten Histamine (II) auf ihre physiol. Eigg. zu untersuchen. Zunächst wurde  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -phenoxybuttersäureäthylester (III) zum rohen Aminoaldehyd reduziert u. dieser als Hydrochlorid mit Ammoniumthiocyanat zu 4 (5)-( $\beta$ -Phenoxyäthyl)-2-mercaptoglyoxalin (IV) kondensiert (vgl. AKABORI, C. 1933. I. 2108; AKABORI, NUMANO, C. 1933. I. 2109). Das aus IV durch Oxydation gewonnene 4 (5)-( $\beta$ -Phenoxyäthyl)-glyoxalin (V) ließ sich nicht in befriedigender Ausbeute vom Phenoxyrest befreien. Deshalb wurde  $\alpha$ -Aminobuttersäurelacton als Hydrobromid nach AKABORI (l. c.) reduziert u. das Rk.-Prod. als Salz mit Ammoniumthiocyanat zu 4 (5)-( $\beta$ -Oxyäthyl)-2-mercaptoglyoxalin (VI) kondensiert u. hieraus durch Oxydation erstmalig I in kristallisierter Form erhalten. I wurde mittels Thionylchlorid in 4 (5)-( $\beta$ -Chloräthyl)-glyoxalinhydrochlorid (VII) umgewandelt. VII liefert beim 12-std. Erhitzen auf 100° mit den betreffenden Aminen im Einschmelzrohr II bzw. beim Erhitzen mit alkoh. NH<sub>3</sub> Histamin selbst. Aus den Verss. folgt, daß die von FARGHER u. PYMAN (J. chem. Soc. London 119 [1921]. 734) durch Decarboxylierung von d,l-Methylhistidin erhaltene Verb. nicht, wie damals angenommen wurde, 4 (5)-( $\beta$ -Methylaminoäthyl)-glyoxalin gewesen sein kann. Verss. I zu Glyoxalin-4 (5)-acetaldehyd zu oxydieren, waren erfolglos. Die physiol. Eigg. von II werden gesondert publiziert.



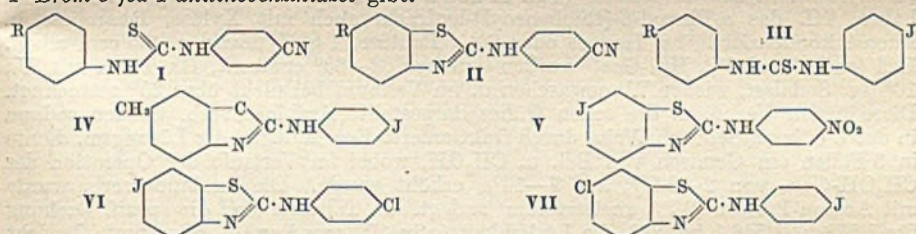
Versuche. Die als Ausgangsmaterial benötigte  $\gamma$ -Phenoxyäthylmalonsäure wurde nach BENTLEY, HAWORTH, PERKIN (J. chem. Soc. London 69 [1896]. 161) hergestellt u. zeigte F. 144—145° (korr.; Aufschäumen). Durch Bromierung, CO<sub>2</sub>-Abspaltung, Umsetzung mit wss. NH<sub>3</sub> u. Veresterung wurde hieraus das Hydrochlorid von III erhalten, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, HCl, Nadeln (aus A.), F. 210° (korr.). — VI, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>S, Platten (aus W. oder A.), F. 193° (korr.). Ausbeute wechselnd, im Höchstfalle 55%. — I, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>, aus VI durch Oxydation mit sd. 10%ig. HNO<sub>3</sub>. Farblose, hexagonale Platten (aus Chlf.), F. 92° (korr.). Ll. in W., A. u. Aceton, swl. in Ä., unl. in Bzl. Pikrat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln (aus W.), F. 144° (korr.). In k. W. zu etwa 1,5% l. — IV, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>S, fast farblose Nadeln (aus A.), F. 172° (korr.). — Hydrochlorid von V, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> + HCl, entsteht durch Oxydation von IV mit sd. 10%ig. HNO<sub>3</sub>. Prismat. Nadeln (aus A.-Aceton), F. 136—137° (korr.). Die daraus erhaltene freie Base V kristallisierte langsam, F. gegen 70°. Das Hydrochlorid von V ergab beim 4-std. Kochen mit 85%ig. HBr nur eine sehr geringe Ausbeute an I. — VII, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl, HCl. Hygroskop. Nadeln (aus A. + Ä.), F. 126° (korr.). — 4 (5)-( $\beta$ -Methylaminoäthyl)-glyoxalin (VIII): Dipikrat, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> + 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, gelbe Nadeln (aus W.), die bei 100° wasserfrei werden, F. 188° (korr.); Dihydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> + 2 HCl, Nadeln (aus absol. A.), F. 176—177° (korr.); Dihydrobromid, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> + 2 HBr, Nadeln (aus A.), F. 167° (korr.). VIII entsteht auch beim rückfließenden Kochen von VII mit A., KOH u. p-Toluolsulfonsäuremethyramid u. hydrolyt. Spaltung des Rk.-Prod. mit Schwefelsäure. — 4 (5)-( $\beta$ -Dimethylaminoäthyl)-glyoxalin: Dipikrat, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> + 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, orangegelbe Platten (aus W.), F. 233° (korr.); Dihydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> + 2 HCl, zerfließliche Nadeln (aus absol. A.), F. 188° (korr.). — 4 (5)-( $\beta$ -Trimethylaminoäthyl)-glyoxalin: Dipikrat, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>) + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, orangegelbe Nadeln (aus W.), F. 212° (korr.); Chlorid-Hydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>Cl + HCl, zerfließliche Nadeln (aus absol. A.), F. 229° (korr.). — 4 (5)-( $\beta$ -Äthylaminoäthyl)-glyoxalin: Dipikrat, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, 2 H<sub>2</sub>O, gelbe Nadeln (aus W.), die bei 100° wasserfrei werden, F. 186° (korr.); Dihydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, 2 HCl, Platten (aus Methanol-Aceton), F. 169° (korr.). (J. chem. Soc. London 1935. 489—92. April. Nottingham, Boots Pure Drug Co. Ltd.) ELSNER.

Richard Fosse, Paul-Émile Thomas und Paul de Graeve, Einwirkung des Hydrazins auf die cyclischen Ureide (Parabansäure). Im Anschluß an frühere Unterss.



von FOSSE u. Mitarbeitern (C. 1924. I. 1803. 1932) sowie von LEVENE u. BASS (C. 1927. I. 1319) haben Vff. die Rk. der *Parabansäure* mit Hydrazin untersucht u. gefunden, daß dieselbe wie beim Hydantoin u. Allantoin verläuft, d. h. unter Öffnung des Ringes u. Bldg. des noch unbekannten *Oxalurhydrazids* (I),  $C_3H_5O_3N_4 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . 1,3 g Parabansäure in 25 ccm W. gel., 1,5 ccm 50%ig.  $N_2H_4$ -Hydrat zugegeben, Krystallbrei abgesaugt. Aus W. mkr. Nadelgruppen, F. gegen 198° (Zers.). — Mit Phenylhydrazin erhält man analog das lange bekannte *Oxalurephenylhydrazid*,  $C_9H_{10}O_3N_4$ , aus Pyridin Krystalle. — Parabansäure u. I kondensieren sich mit Xanthhydrol. *N,N'*-Dixanthylparabansäure,  $C_{26}H_{18}O_6N_2$ . Parabansäure in W.-Eg. (1:1) gel., Lsg. von Xanthhydrol in Eg. zugegeben. Aus  $CH_3OH$  oder Ä. mkr. Prismen, F. 214°. — *Xanthylloxalurhydrazid*,  $C_{16}H_{14}O_4N_4 = O < (C_6H_4)_2 > CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . Ebenso aus I. Mkr., meist unl. Krystalle, nach Auskochen mit Ä. rein. — Aldehyde werden aus ihrer wss. Lsg. durch eine Lsg. des I in sehr verd. HCl als krystalline Hydrazone vom Typus  $R \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  gefällt, welche in den üblichen Solvenzien unl. oder swl. sind. *Benzaldehydoxalurhydrazon*,  $C_{10}H_{10}O_3N_4$ , Nadelgruppen, F. 215° (Zers.), l. in Pyridin. *Formaldehydoxalurhydrazon*,  $C_4H_6O_3N_4$ , krystallin, F. 212° (Zers.). *Acetaldehydoxalurhydrazon*,  $C_6H_8O_3N_4$ , F. 224° (Zers.). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1260—64. 8/4. 1935.) LINDENBAUM.

**Mohammad Omar Farooq und Robert Fergus Hunter**, *Der dirigierende Einfluß von Cyan- und Jodsubstituenten auf die Thiazolcyclisierung der p,p'-disubstituierten Thiocarbanilide durch Brom*. (Vgl. C. 1934. I. 1193. 546.) Die Cyanderiv. I ( $R = CH_3, Br, Cl$ ) geben bei der Cyclisierung die gleichen Thiazole II ( $R = CH_3, Br, Cl$ ), die auch durch Kondensation von *p*-Cyananilin mit den entsprechenden 5-substituierten 1-Chlorbenzthiazolen entstehen. *Symm. p*-Cyanphenyl-*p*-jodphenylthiocarbamid lieferte II ( $R = J$ ), welches auch synthet. aus 1-Chlor-5-jodbenzthiazol gewonnen wurde. Die Bromierung von III ( $R = CH_3$ ) gab IV u. die von III ( $R = NO_2$ ) lieferte V. Die Einw. von Brom auf III ( $R = Cl$ ) lieferte anscheinend, im Hinblick auf das größere Dipolmoment des Chlorbenzols im Vergleich zum Jodbenzol, die Verb. VI u. nicht VII. Eine Entscheidung auf Grund der FF. war nicht möglich. Ähnliches Verh. zeigt das *symm. p*-Bromphenyl-*p*-jodphenylthiocarbamid, das bei der Cyclisierung vermutlich 4-Brom-5-jod-1-anilinobenzthiazol gibt.

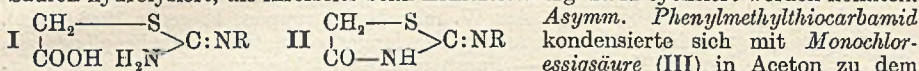


**Versuche.** *p*-Cyanphenylthiocarbamid,  $C_7H_7N_3S$  F. 122°. — *symm. p*-Cyanphenyl-*p*-tolylthiocarbamid,  $C_{15}H_{13}N_3S$  (I,  $R = CH_3$ ), F. 170°. — 4'-Cyan-1-anilin-5-methylbenzthiazol,  $C_{15}H_{11}N_3$  (II,  $R = CH_3$ ), F. 222—223°. — *symm. p*-Cyanphenyl-*p*-bromphenylthiocarbamid,  $C_{14}H_{10}N_3BrS$  (I,  $R = Br$ ), F. 180°. — 4'-Cyan-5-brom-1-anilinobenzthiazol,  $C_{14}H_8N_3BrS$  (II,  $R = Br$ ), F. 271—272°. — *symm. p*-Cyanphenyl-*p*-chlorphenylthiocarbamid,  $C_{14}H_{10}N_3ClS$ , F. 174—175°. — 4'-Cyan-5-chlor-1-anilinobenzthiazol,  $C_{14}H_8N_3ClS$ , F. 273—274°. — *symm. p*-Cyanphenyl-*p*-jodphenylthiocarbamid,  $C_{14}H_{10}N_3JS$ , F. 182°. — 4'-Cyan-5-jod-1-anilinobenzthiazol,  $C_{14}H_8N_3JS$ , F. 175°. — 1-Chlor-5-jodbenzthiazol,  $C_7H_5NClJS$ , F. 136°. — *symm. p*-Jodphenyl-*p*-tolylthiocarbamid,  $C_{14}H_{13}N_2JS$ , F. 186°. — 4'-Jod-1-anilin-5-methylbenzthiazol,  $C_{14}H_{11}N_2JS$  (IV), F. 202°. — *symm. p*-Nitrophenyl-*p*-jodphenylthiocarbamid,  $C_{13}H_9O_2N_3S$ , F. 189—190°. — 4'-Nitro-5-jod-1-anilinobenzthiazol,  $C_{13}H_8O_2N_3JS$  (V), F. 272°. *Hydroperbromid*, Zers.-Punkt 156°. — *symm. p*-Chlorphenyl-*p*-jodphenylthiocarbamid,  $C_{13}H_{10}N_2ClJS$ , F. 190°. — 4'-Chlor-5-jod-1-anilinobenzthiazol,  $C_{13}H_8N_2ClJS$  (VI), F. 190°. — 5-Chlor-4'-jod-1-anilinobenzthiazol,  $C_{13}H_8N_2ClJS$  (VII), F. 182°. — *symm. p*-Bromphenyl-*p*-jodphenylthiocarbamid,  $C_{13}H_{10}N_2BrJS$ , F. 190°. — 4'-Brom-5-jod-1-anilinobenzthiazol,  $C_{13}H_8N_2BrJS$ , F. 200°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 122—28. 15/1. 1935. Aligarh, Indien.) BERSIN.

**Ranchhodji Dajibhai Desai, Robert Fergus Hunter und Lakshman Gopal Koppar**, *Die Kondensation von Thioharnstoffen mit Monochloressigsäure und die Um-*



umwandlung von Arylformamidinthiolessigsäuren in *p*-Thiohydantoinderivate. Die Kondensationsverss. von RAY u. FERNANDES in Acetonlsg. (C. 1914. II. 1347) wurden auf Arylthioharnstoffe ausgedehnt. Die zunächst erhaltenen Hydrochloride von I (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, o-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, m-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, p-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, β-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>) werden von W. zu den entsprechenden freien Säuren hydrolysiert, die ihrerseits beim Erhitzen in Eg. zu II cyclisiert werden konnten.



Asymm. Phenylmethylthiocarbamid kondensierte sich mit Monochlor-essigsäure (III) in Aceton zu dem Hydrochlorid der Phenylmethylformamidinthiolessigsäure, während Thiocarbamilid unter den gleichen Bedingungen unverändert blieb, obwohl es mit III in h. alkoh. Lsg. 2-Phenylimino-3-phenyl-4-ketotetrahydrothiazol gab.

Versuche. Formamidinthiolessigsäure, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Aus Thioharnstoff u. III, F. 234° (Zers.). Hydrochlorid, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S·HCl. — 2-Imino-4-ketotetrahydrothiazol, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 200° (Zers.). — Phenylformamidinthiolessigsäure, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 184° (Zers.). Hydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S·HCl, F. 206° (Zers.). — 2-Phenylimino-4-ketotetrahydrothiazol, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 178° — o-Tolylformamidinthiolessigsäure, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 168° (Zers.). Hydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S·HCl, F. 211° (Zers.). — o-Tolylimino-4-ketotetrahydrothiazol, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 144—145°. — m-Tolylformamidinthiolessigsäure, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 145° (Zers.). Hydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S·HCl, F. 222° (Zers.). — m-Tolylimino-4-ketotetrahydrothiazol, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 165°. — p-Tolylformamidinthiolessigsäure, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 189° (Zers.). Hydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S·HCl, F. 214° (Zers.). — p-Tolylimino-4-ketotetrahydrothiazol, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 183°. — α-Naphthylformamidinthiolessigsäure, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 190° (Zers.). Hydrochlorid, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S·HCl, F. 223° (Zers.). — 2-α-Naphthylimino-4-ketotetrahydrothiazol, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 213—214° (Zers.). — β-Naphthylformamidinthiolessigsäure, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 214° (Zers.). Hydrochlorid, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S·HCl, F. 214° (Zers.). — 2-β-Naphthylimino-4-ketotetrahydrothiazol, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 220—221°. — Phenylmethylformamidinthiolessigsäure, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 188° (Zers.). Hydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S·HCl, F. 199° (Zers.). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 118—21. 15/1. 1935. Aligarh, The Muslim Univ.) BERSIN.

H. Wuyts und R. Verstraeten, Über die optische Analyse und das Drehungsvermögen der Glykothiodiazoline. (Vgl. C. 1934. II. 946.) In Fortsetzung ihrer Unters. haben Vff. das α-Phenyl-β-[thiobenzoyl]-hydrazin auch mit Xylose, Rhamnose u. Fucose kondensiert. 1 g Hexose oder 0,8 g Pentose, 1 g Hydrazid u. 3,5 cem alkoh. HCl (enthaltend 3% HCl-Gas) wurden auf nur 62—65° erwärmt, Rk.-Prod. mit W., 10%/ig. Sodalslg., wieder W. gewaschen u. im Vakuum bei nicht über 25° getrocknet. Diese neuen Verbb. u. die schon früher dargestellte Arabinoseverb. wurden sodann in der l. c. beschriebenen Weise durch fraktionierte Lsg. zerlegt. Als Lösungsm. diente in 3 Fällen ein Gemisch von Bzl. u. CH<sub>3</sub>OH, wobei im Verlaufe der Operation der CH<sub>3</sub>OH-Geh. von 2—2,5% auf 5—10% erhöht wurde. Die Arabinoseverb. wurde mit Aceton-Pyridin (20% an letzterem) zerlegt. In Tabellen sind die spezif. Drehung für λ 578 u. λ 546,1 bei 20°, die Löslichkeit (g in 100 cem Lsg.) u. das absol. Gewicht der Fraktionen zusammengestellt. Nach diesen Zahlen wurden Diagramme gezeichnet, welche die Kurven der Löslichkeit u. des spezif. Drehungsvermögens geben; desgleichen wurden Kurven für die Verbb. der Glykose, Mannose u. Galaktose (l. c.) gezeichnet. — Die Prüfung dieser Kurven läßt einen auffallenden Parallelismus zwischen den Veränderungen des Drehungsvermögens u. der Löslichkeit erkennen, besonders für die Xylose, Rhamnose, Mannose u. Galaktose, auch noch für die Glykose. Der löslichere Teil ist linksdrehend, der weniger l. Teil rechtsdrehend, mit Ausnahme der Rhamnose (vgl. unten). Die Kurve der Arabinoseverb. hat ein ganz anderes Aussehen: Die Löslichkeit nimmt regelmäßig ab, ohne plötzlichen Fall; das Drehungsvermögen bleibt immer rechts, u. seine Kurve harmonisiert ziemlich gut mit der der Löslichkeiten. Auch hier kann man 2 Komponenten annehmen, aber von viel weniger abweichenden Eigg. Bei der Fucose ist die Kurve des Drehungsvermögens die anormalste; sie sieht so aus, als ob 3 Komponenten vorhanden wären; vielleicht sind leichter l. inaktive Verunreinigungen zugegen. Aus demselben Grunde dürften die löslicheren Anteile der Rhamnoseverb. weniger akt. sein; sonst entspricht die Kurve durchaus der Ggw. von 2 Substanzen, aber hier ist die löslichere Fraktion rechts-, die weniger l. linksdrehend. — Die chem. Zus. der Komponenten ist immer die gleiche, u. man darf daher annehmen, daß isomere Glykothiodiazoline vorliegen. Folgende extreme Werte für [α]<sub>578</sub><sup>20</sup> wurden festgestellt: Xyloseverb. —1153° u. +1651°, Arabinoseverb. +763,5° u. +228°, Rhamnoseverb. +991° u. —1022°, Fucoseverb. —1030°



u. —70,5°. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 21. 415—31. 1935. Brüssel, Univ.) LINDENBAUM.

**Hakon Lund**, *Pyridylnitropyrazol*. II. *Derivate des 4-Nitro-5-[3'-pyridyl]-pyrazols*. (I. vgl. C. 1933. II. 1353.) CLEMO u. HOLMES (C. 1935. I. 1377) haben bestätigt, daß das bei der HNO<sub>3</sub>-Oxydation des Nicotins gebildete Nebenprod. *3-Nitro-5-[3'-pyridyl]-pyrazol* (I) ist. Vf. beschreibt einige Derivv. des *4-Nitro-5-[3'-pyridyl]-pyrazols* (II; dieses vgl. I. Mitt.). Dabei ist bemerkenswert, daß I leicht zum *3,4-Dinitroderiv.* weiter-nitriert werden kann, nicht aber II.

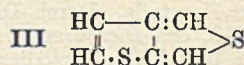
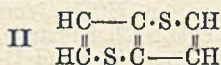
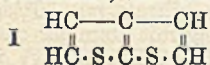
**Versuche.** *3,4-Dinitro-5-[3'-pyridyl]-pyrazol* (III), C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>. 25 g I in 60 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 25 ccm HNO<sub>3</sub> (D. 1,50) 30 Min. auf Dampfbad erhitzt, in W. gegossen, konz. NH<sub>4</sub>OH bis zur Wiederlsg. des Nd. zugesetzt, mit Essigsäure gefällt. Gelb, Zers. 230°. Aus h. verd. HCl das *Hydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>Cl, Krystalle. — *4-Nitro-3-amino-5-[3'-pyridyl]-pyrazol* (IV), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Noch feuchtes III in 3%ig. NaOH gel., bei ca. 90° mit H<sub>2</sub>S gesätt., Nadeln mit W. gewaschen; kann noch aus A. umgel. oder aus sehr verd. NaOH + CO<sub>2</sub> umgefällt werden. Unl. in wss. NH<sub>4</sub>OH, l. in verd. Lauge u. HCl. *Hydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>Cl. *Acetylderiv.*, F. 175°. Durch Diazotieren in 4-n. HNO<sub>3</sub> ohne Kühlung das *Diazoniumnitrat*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N<sub>7</sub>, aus W. unter 70° Krystalle. Durch Diazotieren in 4-n. HCl u. Versetzen des Filtrats mit 70%ig. HClO<sub>4</sub> das *Diazoniumperchlorat*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>Cl, Krystalle, bei Schlag mit Hammer oder bei 160° heftig explodierend. — *4-Nitro-5-[3'-pyridyl]-pyrazol* (II), C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. IV in HCl diazotiert Pasto in sd. A. gegossen, 20 Min. gekocht, A. verdampft, W. bis zur Lsg. zugefügt, mit NH<sub>4</sub>OH alkalisiert, mit Essigsäure gefällt. Aus W., F. 220°. Beste Darst. für II, zugleich Beweis für die Stellung des NH<sub>2</sub> in IV. — *4-Nitro-3-hydroxyl-amino-5-[3'-pyridyl]-pyrazol* (V), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. III in verd. HCl gel., unter W.-Kühlung Lsg. von SnCl<sub>2</sub> in konz. HCl schnell zugegeben, in Eiswasser gekühlt, mit konz. HCl das Hydrochlorid gefällt, dieses aus W. + konz. HCl umgefällt u. mit Na-Acetat zerlegt. Gelb, Zers. 177—178°. Lsgg. in Säuren gelb, in schwachen Alkalien orange, in starken intensiv rotviolett. Wird in h. alkal. Lsg. durch H<sub>2</sub>S zu IV reduziert (Beweis für die Stellung des NH<sub>2</sub>OH). — *4-Nitro-3-azoxy-5-[3'-pyridyl]-pyrazol*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>10</sub>. V in sehr verd. NaOH gel., Luft oder O bis zum Verschwinden der rotvioletten Färbung durchgeleitet, mit Essigsäure gefällt; Reinigung durch Lösen in h. verd. HCl, Abkühlen u. Kochen des Hydrochlorids mit W. Orangegelb. — *4-Nitro-3-nitroso-5-[3'-pyridyl]-pyrazolperchlorat*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>Cl. V in verd. HCl gel., KBrO<sub>3</sub> u. nach 10 Min. Na-Acetat zugegeben, Nd. in w. verd. HCl gel. u. mit 70%ig. HClO<sub>4</sub> versetzt. Krystalle, beim Erhitzen explodierend. Macht aus saurer KJ-Lsg. J frei u. wird dabei zu V reduziert. Die freie Verb. ist amorph. — *3,4-Diamino-5-[3'-pyridyl]-pyrazol-dihydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>. III in verd. NaOH gel., bei 90° Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> eingetragen, h. Lsg. mit konz. HCl (Überschuß) versetzt, Filtrat im Vakuum verdampft, Rückstand in A. mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 Stdn. gekocht, Filtrat u. Wasch-A. mit alkoh. HCl versetzt. Aus 25%ig. HCl + A. farblose, an der Luft bald bräunliche Krystalle. (J. chem. Soc. London 1935. 418—20. April. Aarhus [Dänemark], Univ.) LINDENBAUM.

**Konomu Matsumura**, *Tetrahydro-p-phenanthrolin*. Die Red. des p-Phenanthrolins mit verschiedenen Agenzien ergab auch bei Überschuß letzterer nur ein Tetra-, kein Octahydroderiv. — *Tetrahydro-p-phenanthrolin*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. 1. 7 g Na in sd. Lsg. von 2 g p-Phenanthrolin in 80 g Amylalkohol während 1/2 Stde. eingetragen, nach Zusatz von Eiswasser mit verd. HCl ausgeschüttelt, Extrakt mit Soda neutralisiert, amorphes Nd. abfiltriert, mit NaOH stark alkalisiert, mit Bzl. extrahiert, Prod. aus A. umgel. 2. 18 g Sn in h. Lsg. von 5,4 g p-Phenanthrolin in 60 ccm konz. HCl eingetragen, 3 Stdn. gekocht, mit H<sub>2</sub>S entzint, im Vakuum eingeengt, mit NaOH alkalisiert, mit Bzl. extrahiert, Prod. dest., Fraktion 212—213° (12 mm) aus A. umgel. Hellgelbe Nadeln, F. 152—152,5°, ll. außer in Pae. u. W. *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 220,5°. *Chloroplatinat*, (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)PtCl<sub>6</sub>, aus verd. HCl orangefelbe Blättchen, F. >310°. In A. mit HCl das *Dihydrochlorid*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, farblose Prismen, F. 241°, l. in W. Aus diesem bei 100° das *Monohydrochlorid*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Cl, rote Prismen, F. 241°. *Benzoylderiv.*, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>, aus A. farblose Prismen, F. 183,5°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 495. März 1935. Tokio, KITASATO-Inst.) LINDENBAUM.

**Frederick Challenger und Jack Blatchley Harrison**, *Schwefelverbindungen von technischem Interesse*. Die isomeren *Thiophthene*. Das als Bestandteil von Erdölen in Frage kommende *Thiophthen*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, ist bisher nur wenig untersucht. Es wird meist als I formuliert, jedoch sind auch die Formeln II u. III in Betracht zu ziehen. Vff. erhielten durch Einw. von Acetylen auf S-Dampf (vgl. CAPELLE, Bull. Soc. chim.



France [4] 3 [1908]. 151) ein bisher unbekanntes festes Thiophthen (F. 56°, Pikrat F. 145°), ein fl. Thiophthen (Pikrat F. 138—139°) u. Thionaphthen. Das fl. Thiophthen aus Acetylen („Thiophthen S“) stimmt mit einem aus Citronensäure nach BIEDERMANN u. JACOBSON (Ber. dtsh. chem. Ges. 19 [1886]. 2444) dargestellten Thiophthen („Thiophthen C“) weitgehend überein, doch zeigen die FF. der Derivv. (Pikrat, Strychnat, Methylketon u. dessen Hydrzone, Nitro- u. Bromderiv.) geringe Differenzen. Das feste Thiophthen hat kein Dipolmoment, das Röntgenogramm zeigt ein Symmetriezentrum an; dies läßt auf Formel II schließen. Ob die beiden fl. Thiophthene „C“ u. „S“ ident. oder im Sinn der Formeln I u. III strukturverschieden sind, läßt sich bis jetzt nicht feststellen. — Bei der Red. des festen Thiophthens mit Na u. A. erhält man analog der Bldg. von o-Äthylthiophenol aus Thionaphthen (FRICKE u. SPILKER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58 [1924]. 1589) 2-Äthyl-3-mercaptopthiophen; die fl. Thiophthene liefern ebenfalls mercaptanartig riechende Fl. — Die durch Einw. von  $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$  in Ggw. von  $\text{SnCl}_4$  in  $\text{CS}_2$  entstehenden Methylthiophthenylketone aus festem Thiophthen u. aus Thiophthen S liefern bei der Red. nach CLEMMENSEN Äthylthiophthene (Kp.<sub>15</sub> 120° u. 120—125°); das Keton aus Thiophthen S liefert mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  eine Thiophthen-carbonsäure, mit  $\text{KOH}$  Bromderivv. davon.

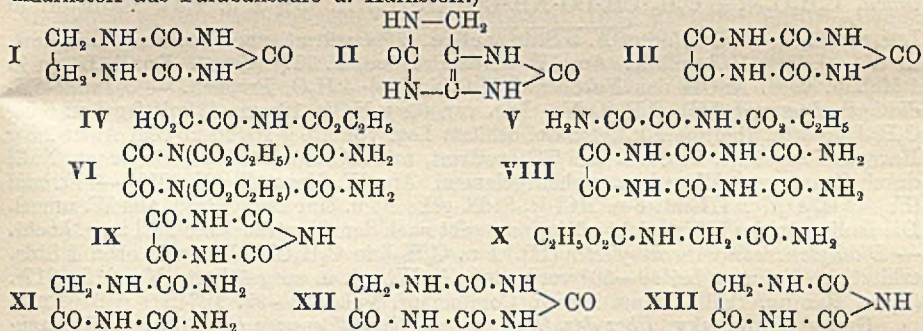


Versuche. *Festes Thiophthen*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$  (II), aus Acetylen u. S-Dampf. Einzelheiten s. Original. Reinigung über das Pikrat. Krystalle aus PAe., F. 56°. Gibt violett-blaue Indopheninkr.; konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  l. geringe Mengen mit grünlicher Fluorescenz, größere Mengen mit rötlichbrauner Farbe, die die Fluorescenz verdeckt.  $\text{P}_2\text{O}_5$  erzeugt eine rotviolette, in Blau übergehende Färbung, die auf Zusatz von W. verschwindet. Gibt keine  $\text{HgCl}_2$ -Verb. *Pikrat*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , F. 145°. — *Thiophthen S*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ , aus Acetylen u. S-Dampf. Nach wiederholter Behandlung mit Styphninsäure u.  $\text{HgCl}_2$  Kp.<sub>13</sub> 98°, Kp.<sub>17</sub> 101—102°, F. 6,25—6,5°, *Pikrat*, F. 137—138°, *Styphnat*, F. 127—128° aus Methanol. *Mercuriverb.*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2 \cdot \text{HgCl}_2$  mit  $\text{HgCl}_2$  in A., Krystalle aus Bzl. + Aceton, schm. nicht bis 300°, gibt mit  $\text{HCl}$  bei der Dampfdest. wieder Thiophthen. — *Thionaphthen*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}$ , neben den beiden Thiophthenen aus  $\text{C}_6\text{H}_2$  u. S-Dampf. F. 31—32°, Kp.<sub>10</sub> 100°, *Pikrat*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{S} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , F. 148—149°, *Styphnat*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{S} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , F. 136—137°. — *Thiophthen C*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ , aus wasserfreier Citronensäure u.  $\text{P}_2\text{S}_3$  unter Zusatz von etwas Sand bei 220—270°, etwas besser aus Citronensäure,  $\text{P}_2\text{S}_3$  u. S (ohne Sand). Kp.<sub>12</sub> 99—100°, F. 5,75—6,0°, *Pikrat*, F. 136—137° aus Methanol. *Styphnat*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ , F. 129,5—130,5° aus Methanol. *Mercuriverb.*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2 \cdot \text{HgCl}_2$  mit  $\text{HgCl}_2$  in A. Krystalle aus Bzl. + Aceton, schm. nicht bis 280°. Liefert mit  $\text{NaJ}$  in sd. Aceton *Dithiophthenylquecksilber*,  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S}_4\text{Hg}$ , Krystalle aus A., zers. sich oberhalb 220°. — *Oxythiophthen*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OS}_2$ , als Nebenprod. bei der Darst. von Thiophthen C. Rötliche Nadeln aus A., F. 86—87°. L. in  $\text{NaOH}$  mit anfangs roter Farbe, gibt mit  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{Cl}$  in alkal. Lsg. einen dunkelroten, mit  $\text{FeCl}_3$  in W. einen grünen Nd., reagiert nicht mit  $\text{HgCl}_2$ , bildet kein Pikrat. — *Tetrabromthiophthen*  $\text{C}_6\text{Br}_4\text{S}_2$ , aus festem Thiophthen u. Br in  $\text{CS}_2$ . Nadeln aus Bzl., F. 230—231°, *Tri-bromthiophthen*,  $\text{C}_6\text{HBr}_3\text{S}_2$ : a) aus Thiophthen S u. Br in  $\text{CS}_2$ , Krystalle aus A., F. 123 bis 124°. b) Aus Thiophthen C, F. 123—123,5° aus A. — *3-Mercapto-2-äthylthiophen*, durch Red. von festem Thiophthen mit Na u. sd. absol. A. Kp. 195—197°.  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_7\text{S}_2)_2$ , gelbe Nadeln aus PAe., F. 75—76°. — *Nitrothiophthene*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NS}_2$ : a) aus festem Thiophthen u.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) in Acetanhydrid bei —10°. Gelbe Nadeln aus A., F. 124,5 bis 125°. b) Aus Thiophthen C, citronengelbe Nadeln aus A., F. 122—123°. c) Aus Thiophthen S, Krystalle aus A., F. 125,5—126°. *Acetaminothiophthen*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONS}_2$ , aus dem zuletzt beschriebenen Nitrothiophthen durch Red. mit  $\text{SnCl}_2$  u.  $\text{HCl}$  u. Behandlung mit Acetanhydrid. Nadeln aus Bzl., F. 220,5—221,5°. — *Methylthiophthenylketone*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{OS}_2$ : a) aus festem Thiophthen, Acetylchlorid u.  $\text{SnCl}_4$  in  $\text{CS}_2$ . Nadeln aus A., F. 126—127°. *Oxim*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONS}_2$ , F. 172—173°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\cdot\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ , rote Krystalle aus Äthylacetat, F. 267°. *4-Nitrophenylhydrazon*, F. 246—247°. b) Aus Thiophthen C, Nadeln, F. 115—116°. *Oxim*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONS}_2$ , F. 160—161°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 267—268°. *4-Nitrophenylhydrazon*, F. 241—242°. c) Aus Thiophthen S, Tafeln aus A., F. 113°. Die Hydrzone haben dieselben FF. wie die von b). — *Äthylthiophthene*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{S}_2$ : a) aus dem Methylketon des festen Thiophthens mit amalgamierter Zinkwolle u.  $\text{HCl}$ . Kp.<sub>15</sub> 120°, gibt ein oranges in Methanol sl. Pikrat, F. 65°. b) Aus dem Methylketon des Thiophthens S, Kp.<sub>15</sub> 120—125°, gibt ein in



Methanol sl. Pikrat, F. 70°. — *Dithienylsulfid*, durch Eintragen von gefälltem S in eine äth. Lsg. von  $\alpha$ -Thienyl-MgBr. Gelbes Öl, Kp.<sub>14.5</sub> 155°, erstarrt nicht in Kältemischung. Gibt mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eg. *Dithienylsulfon*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Krystalle aus A., F. 130 bis 131°. (J. Instn. Petrol. Technologists 21. 135—54. März 1935. Leeds, Univ.) Og.

P. C. Guha und M. N. Ramaswami, *Versuche, Harnsäure aus neungliedrigen Ringen zu synthetisieren*. Während die bisherigen Harnsäuresynthesen von 4,5-disubstituierten Pyrimidinen ausgehen, versuchen Vff. die Synthese durch Herst. einer Brückenbindung in 9-gliedrigen Ringen. Bei der Abspaltung von W. aus Carbonyl-äthylendiharnstoff (I) entsteht eine Verb., die als Desoxyharnsäure (II) aufzufassen ist. Die übrigen Verss. verliefen erfolglos. Bei Verss. zur Darst. von Carbonyloxalyl-diharnstoff (III) sollte Oxalyl-diurethan zu Oxalyl-dicarbamidsäure hydrolysiert werden; statt dessen erhielten Vff. Carbäthoxyoxamidsäure (IV); III wurde neben V, VI, einem hochschm. Prod. u. Allophansäureester aus Oxalyl-diurethan u. 1 Mol. Harnstoff bei 120—125° erhalten; V entsteht offenbar sekundär im Lauf der Aufarbeitung. Aus Oxalyl-diurethan u. über 2 Mol Harnstoff erhält man bei 135—140° neben anderen Prodd. Oxalylbiuret (VIII). Aus Oxalyl-diurethan u. NH<sub>3</sub> entsteht neben dem erwarteten Oxalyl-diharnstoff Oxalylbiuret (IX). Ein ähnlicher Vers. zur Darst. von Hydantoin-säureamid aus Urethanessigester u. NH<sub>3</sub> führte zu einem isomeren Monoamid, wahrscheinlich X. — Die 9-gliedrige Verb. XII sollte durch Einw. von Harnstoff oder Phenylcarbonat auf Glykokolldiharnstoff (XI) leicht zugänglich sein. Nach EPPIGER (C. 1905. I. 947) entsteht XI aus Hydantoin-säure, KCNO u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Vff. erhielten bei einer Wiederholung dieser Verss. nur Cyanursäure. Aus Harnstoff u. Hydantoin-säureester oder -amid entsteht neben viel Hydantoin u. Cyanursäure eine geringe Menge einer Verb. (F. 236°), deren Zus. XI entspricht; außerdem erhält man noch Glykokolldiuret (XIII). Bei Verss. zur Darst. von XII aus Biuret u. Urethanacetamid oder Hydantoin-säureester entsteht ein gelbes Prod. (F. > 340°). XII entsteht in geringer Menge auch aus Hydantoin u. Harnstoff, analog der Bldg. von Oxalyl-diharnstoff aus Parabansäure u. Harnstoff.)

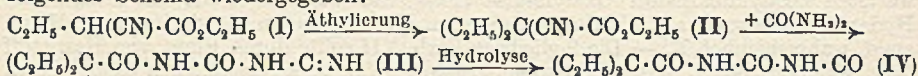


Versuche. *Oxalyl-diurethan*, durch Umsetzung von Urethan mit Na in Ä. u. Einw. von Äthylloxalat auf das entstandene Na-Urethan. Tafeln aus 80%ig. A., F. 172°. Gibt bei der Hydrolyse mit verd. KOH Oxalsäure, mit verd. HCl auf dem Wasserbad *Carbäthoxyoxamidsäure*, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N (IV), Krystalle mit 3 H<sub>2</sub>O aus W., F. 133 bis 134°. — Durch Erhitzen von Oxalyl-diurethan mit 1 Mol Harnstoff auf 120—125° erhält man: *Allophansäureäthylester* (Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 188—189°), *Carbäthoxyoxamid*, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (V; Tafeln aus W., F. 155—156°), *Carbonyloxalyl-diharnstoff*, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (III; citronengelbe Krystalle aus verd. Essigsäure, F. > 300°; gibt die Biuretrk.), *Dicarbaminylloxalyl-diurethan*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (VI; Krystalle aus W., F. 230°) u. eine gelbe, amorphe, bis 330° nicht schm. Verb. C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. — *Oxalyl-diuret*, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub> (VIII), aus Oxalylurethan u. > 2 Mol Harnstoff bei 135—140°. Gelbliche Krystalle aus W., F. 185—186°, gibt die Biuretrk. Liefert mit sd. Alkali NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> u. Oxalsäure. — *Oxalyl-diharnstoff*, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Oxalyl-diurethan u. fl. NH<sub>3</sub> bei gewöhnlicher Temp. Krystalle aus W., F. > 350°. Daneben *Oxalylbiuret*, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (IX), Nadeln aus A., F. 235°. — *Urethanacetamid*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Urethanessigsäureäthylester u. fl. NH<sub>3</sub>. Krystalle aus A.-Bzl., F. 105°. — *Glykokolldiuret*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (XIII), aus Hydantoin-säureamid u. Phenylcarbonat bei 170—180°. Krystalle aus A., F. 220—221°. Entsteht ferner neben XI aus Hydantoin-säureäthylester u. Harnstoff bei 130—135°. — *Carbonyläthylendiharnstoff*, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (I), aus Carbonyl-



diurethan u. Äthylendiaminhydrat. Krystalle aus W., F. 275—276°. Als Nebenprod. *Allophansäureäthylester*, F. 188—189° aus W. — *Desoxyharnsäure*, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (II ?), beim Erhitzen von I mit konz. HCl auf dem Wasserbad. Sandiges Pulver, schm. nicht bis 340°, l. in Alkalien u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zers. sich beim Erhitzen über freier Flamme unter Bldg. von Harnstoff. Gibt bei der Murexidrk. eine blaßgelbe bis orangefarbene Färbung. — *Glykokolldiharnstoff*, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (XI), beim Verschmelzen von Hydantoin-säureäthylester, Hydantoin-säureamid u. Hydantoin mit Harnstoff bei 130—135°. Gelbliche Tafeln aus W., F. 236°. (J. Indian chem. Soc. 11. 811—22. Nov. 1934. Bangalore, Indian Inst. of Science.) OSTERTAG.

**Takeiti Nisikawa**, Darstellung von  $\alpha$ -Cyanbuttersäureester aus Buttersäure und von Veronal aus  $\alpha$ -Cyanbuttersäureester. Vf. hat  $\alpha$ -Cyanbuttersäureester (I) aus  $\alpha$ -Brombuttersäureester u. KCN dargestellt; da aber die Esterfunktion durch das KCN leicht hydrolysiert wird, muß man das Rk.-Prod. von neuem verestern. Die CN-Gruppe wird weder von KCN noch von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angegriffen; Vf. hat durch Best. der Geschwindigkeitskonstanten festgestellt, daß die Hydrolyse des I u. die Veresterung der  $\alpha$ -Cyanbuttersäure monomolekulare Rkk. sind. — Die Darst. von Veronal (IV) aus I wird durch folgendes Schema wiedergegeben:



**Versuche.**  $\alpha$ -Cyanbuttersäureäthylester (I), C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. 50 g  $\alpha$ -Brombuttersäureester, 24 g KCN u. 50 cem 50%ig. A. 80 Min. u. nach Zusatz von noch 10 g KCN weitere 80 Min. auf W.-Bad erhitzt, in Schale bis auf 105° verdampft, Gemisch von 30 cem A. u. 40 cem konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben, 4 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, 150 cem W. zugefügt, Filtrat ausgeäthert usw. Kp. 204,5—206,5°. Ausbeute ca. 26 g. —  $\alpha$ -Cyanbuttersäure. Ebenso aus  $\alpha$ -Brombuttersäure; Gemisch bis auf 115° verdampft, verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben u. ausgeäthert. Kp.<sub>15</sub> 153°, sehr viscos, hygroskop. — *6-Imino-5-äthylhydrouracil*, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> · CH · CO · NH · CO · NH · C : NH. 5 g I u. 2,3 g Harnstoff in

Lsg. von 1,6 g Na in 25 cem A. 5 Stdn. auf ca. 80° erwärmt, nach Stehen Nd. isoliert, in W. gel., mit HCl gefällt. Aus W. weiße Prismen, F. 327° (Zers.). Durch Lösen in 1 Mol. h. verd. NaOH das *Na-Salz*, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Na + 4 H<sub>2</sub>O, Prismen. — *6-Imino-5,5-diäthylhydrouracil* (III), C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Lsg. von 0,8 g Na in 12 cem A. mit 5 g I u. 6,5 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J versetzt (heftige Rk.), 1 Stde. erhitzt, Lsg. von 1,6 g Na in 25 cem A. u. 2,3 g Harnstoff zugefügt, 24 Stdn. auf 70° erwärmt, mit HCl neutralisiert, eingeengt, NaCl durch Zusatz von W. gel. u. stehen gelassen. Aus W. Krystalle, F. 295°. — *Veronal* (IV), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. III mit 6-n. HCl 1/2 Stde. gekocht u. eingeengt, Prod. aus W. umgel. Die Isolierung des III ist nicht nötig; man gibt nach dem Neutralisieren HCl zu u. kocht. — *Diäthylcyanessigsäureäthylester* (II). I u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa-Lsg. wie oben 1 Stde. erhitzt, im Vakuum bei 40—50° verdampft, in W. gel. u. ausgeäthert. Kp. 215—217°. (Mem. Ryojun. Coll. Engng. Inouye Commemor. Vol. 389—92. 1934.) LB.

**Georg Menzinsky**, Über den Einfluß von Bisulfidlösungen auf Mono- und Dioxy-aceton bei höherer Temperatur. V. Mitt. (IV. vgl. C. 1935. II. 518.) Im weiteren Verlauf der Unters. über den Einfluß von Bisulfidlsgg. auf Zuckerarten bei höheren Temp. wurden *Acetol* (I) u. *Dioxyaceton* (II) einer Druckerhitzung mit Natriumbisulfid u. schwefliger Säure unterworfen. Während ein Teil dieser Substanzen verharzt, reagiert ein anderer Teil mit dem Sulfid unter Bldg. oxydativer Abbauprodd. Als Oxydationsprodd. von I wurden CH<sub>3</sub> · COOH u. HCOOH identifiziert. II wird zu Glykolsäure u. HCOOH oxydiert. Zwischenprodd. konnten nicht gefaßt werden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1154—59. 12/6. 1935. Stockholm, Kgl. Techn. Hochschule, Inst. f. Cellulose-Technik u. Holz-Chemie.) ELSNER.

**Ichiro Sakurada und Keiroku Hutino**, Eindringen des Wassers in das Kristallgitter der Cellulose. Es wurde röntgenograph. festgestellt, daß die mit W. alkalifrei ausgewaschene u. nichtgetrocknete Cellulosefaser aus Natroncellulose I ein neues u. ziemlich scharfes Diagramm zeigen, das auf das Eindringen des W. in das Gitter der Cellulose hindeutet. Bei Eintrocknung geht das Diagramm in das der Hydratcellulose über. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 26. Nr. 560/65; Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 14. 13—14. März 1935. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) STENZEL.

**Keiroku Hutino und Ichiro Sakurada**, Über das Eindringen von Pyridin und Methanol in das Gitter der Cellulose. Es wurde frisch bereitete W.-Cellulose bei Zimmertemp. mit einer reichlichen Menge von Pyridin, Essigsäure, Methanol u. Äthanol aus-



gewaschen u. röntgenograph. untersucht. Vff. konnten dabei feststellen, daß Pyridin sowie Methanol in das Gitter der W.-Cellulose eindringt u. das W. verdrängt. Bei Essigsäure u. Äthanol ist es nicht sicher, ob die organ. Fl. in das Gitter eindringt oder nicht. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 26/27. Nr. 566/71; Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.], Tokyo 14. 20—21. April 1935. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) STENZEL.

**J. Wiertelak und I. Garbaczówna**, *Über die Adsorption von organischen Flüssigkeiten an Cellulose*. Es wird gezeigt, daß verschiedene Cellulosepräparate A., Pyridin u. hauptsächlich Benzin-A.-Gemische adsorbieren. Die adsorbierte Fl. wird von der Faser bei längerem Erhitzen auf 105° nicht abgegeben, jedoch beim Waschen mit Ä. oder W. Ä. Bzn. u. Gasolin werden nicht adsorbiert. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 110—11. 15/3. 1935. Univ. of Poznań, Poland, Inst. of General Chem.) STENZEL.

**L. Clément, C. Rivière und A. Honnelaitre**, *Über Regeln zur Löslichkeit von Cellulosederivaten und deren besonderes Studium an Acetyl- und Benzylcellulose*. Die Löslichkeit von Cellulosederiv. ist abhängig von deren funktionellen Gruppen u. denen des Lösungsm. Es gilt die Ähnlichkeitsregel, d. h. es eignen sich carboxylierte Lösungsmittel oder arom. für Acetyl- bzw. Benzylcellulose. Die Zahl der freien OH-Gruppen ist für die Löslichkeit (z. B. in Ä.) nicht allein maßgebend, wie an Nitrocellulosen mit 10% N u. Acetylcellulose mit 32% Acetyl gezeigt wird. An den Systemen Carboxyl-Hydroxyl der Acetylcellulose u. Bzl., u. Benzyl-Hydroxyl der Benzylcellulose u. carbonylhaltiges Lösungsm. wird erklärt, daß im ersten Fall durch Hinzufügung einer gewissen Menge hydroxydhaltigen (System Acetylcellulose-Bzl.-Ä.), im zweiten Fall durch Hinzufügung von Lösungsm., die den substituierten Radikalen ebenfalls entsprechen (System Benzylcellulose-Aceton-Bzl.), das Lösungsvermögen erhöht werden kann. Ferner werden Angaben über den Einfluß der Löslichkeit innerhalb einer homologen Reihe, der ster. Konfiguration, insbesondere von geraden u. verzweigten Ketten von isomeren Lösungsm. gemacht. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 707—22. Mai 1935. Laboratoire de la Société Clément et Rivière.) STENZEL.

**L. Ubbelohde**, *Nochmals Viscositätsmessungen von R. O. Herzog und Mitarbeitern*. Vff. nimmt zu den Erwiderungen R. O. HERZOGS (C. 1934. II. 3927) auf die „Bemerkungen“ zu seinen Arbeiten Stellung. (Cellulosechem. 16. 40. 1935.) STENZEL.

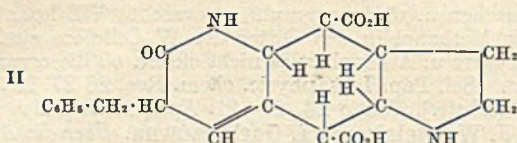
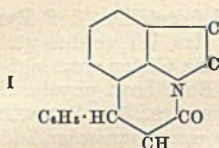
**Harold A. Levey**, *Eine Reihe von physikalischen und chemischen Versuchen zur Erkennung von Cellulosederivaten*. (Chem. Industries 36. 423—26. Mai 1935.) STENZEL.

**Hermann Leuchs und Hans Beyer**, *Über das Isobenzaldihydrobrucin und die Oxydation des 11-Benzyl- und des 11-Nitrosobrucins*. (Über Strychnosalkaloide. LXXXVI. Mitt.) (LXXXV. vgl. C. 1935. I. 2183.) Wie beim Dihydrostrychnin (C. 1934. I. 1499) gelang es nun auch beim Dihydrobrucin, neben dem normalen Benzalkondensationsprod. (vgl. C. 1934. II. 3385) eine isomere Verbindung als Jodmethylat  $C_{30}H_{32}O_4N_2 \cdot CH_3J$  zu isolieren, das weder katalyt. hydriert noch durch Permanganat angegriffen wird u. ein Monoacetylderiv.  $C_{32}H_{34}O_5N_2 \cdot CH_3J$  liefert. Seine Existenz zeigt, daß bei der Benzalkondensation nicht die p-Stellung des Benzolkerns angegriffen sein kann (vgl. dagegen ROBINSON u. BLOUNT, C. 1934. II. 2236). — Die Benzalderiv. des Dihydrobrucins u. -strychnins werden mit h. Natriumäthylat in die Isoformen umgelagert, so daß wohl die eine Benzalvalenz in  $C_6H_5 \cdot N \cdot CO \cdot CH \cdot C_6H_5$

gebunden ist, während die andere vielleicht gemäß I in o-Stellung des Benzolkerns eingegriffen hat; gleichzeitig wird dann Strychnin-Isostrychninlagerung eingetreten

sein, gemäß:  $CO \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 \rightarrow CO \cdot CH \cdot CH \cdot (OH)$ . — Als saures amorphes Prod. wurde bei der Permanganatoxydation des Benzylbrucins (C. 1934. I. 53) eine Benzylbrucinonsäure,  $C_{30}H_{30}O_6N_2$ , erhalten; die Weiteroxydation der neutralen Nebenprod. mit  $CrO_3$  gab 2% C-Benzylderiv. einer Aminosäure  $C_{13}H_{10}O_5N_2$ , die auch analog aus den Brucinonsäure-Begleitstoffen entstand. (C. 1932. II. 1305.) Die gleiche Verb. entstand aus den Benzylstrychninonsäure-Begleitstoffen durch Oxydat., so daß gemäß II der arom. Kern zerstört ist. —  $CrO_3$ -Abbau des 11-Isonitrosobrucins (WIELAND u. GÜMLICH, C. 1932. II. 67; vgl. TSE-TSING CHU, C. 1935. II. 53) gab ein Dipchlorat einer Aminosäure  $C_{10}H_{20}O_5N_2$ , die auch frei erhalten wurde; in ihr ist wohl das Molekül zur Anordnung der Hanssen- $C_{16}$ -Säure oxydiert u. zugleich (a)  $NH \cdot CO \cdot C[:N(OH)] \cdot CH \cdot O$  zu (a)  $NH_2HO_2C \cdot CO \cdot CHO$  hydrolysiert. Katalyt. nahm sie 4 Atome H auf unter Abspaltung von 1 Mol W., so daß Brucindoppelbindung u. Keto-gruppe reduziert u. Anhydridbldg. nach  $NH_2HO_2C \cdot CH(OH) \rightarrow NH \cdot CO \cdot CH(OH)$  eingetreten sein dürften zu  $C_{16}H_{22}O_5N_2$ . — Literatur betrifft frühere Abbauvvers. des Lactamringes vom  $C_{11}$  aus vgl. Original.





Versuche: *Isobenzaldihydrobrucinjodmethylat*,  $C_{30}H_{32}O_4N_2 \cdot CH_3J + \frac{1}{2} CHCl_3$ , aus den freien, harzigen Basen der letzten Mutterlaugen von der Darstellung des *Benzaldihydrobrucins* (C. 1934. II. 3385) mit  $CH_3J$  in Methanol; Umlösen aus Chloroform; glänzende, prismat. Nadeln, F. 262—264° (im Vakuum unter Zers.);  $[\alpha]_D^{20} = -310^\circ$  (in Eg.); aus 25—30 Teilen h. W.: gelbliche, schief 4-seitige Täfelchen des Hydrats, F. 260°, Sintern bei 180—200°. Aus 20 Raumteilen Methanol: gelbliche Nadeln, F. 190—195°,  $[\alpha]_D^{20} = -319,6^\circ$  (in Eg.); — 565°/d (in  $CHCl_3$ ). *Acetylderiv.*  $C_{32}H_{34}O_5N_2 \cdot CH_3J + \frac{1}{2} H_2O$ , hellgelbe, verfilzte Nadeln aus Methanol, F. 221—223°;  $[\alpha]_D^{20} = -288,5^\circ$  (in Eg.). — Umlagerung des *Benzaldihydrobrucins* u. -*strychnins* in die *Isobenzalkarformen* wurde bewirkt durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Na in A., Trennen mit  $CHCl_3$ -Bikarbonat. Egg. wie vorher, bzw. (aus dem *Strychninderiv.*), F. 185—186°. — *C-Benzylbrucinonsäure*,  $C_{30}H_{30}O_8N_2$ , aus *Benzylbrucin* in Aceton mit  $KMnO_4$  bei —10° bis 0°. Auflösen des Mn-Schlammes mit  $SO_2$ ; der Rückstand dabei wurde mit  $NH_3/CHCl_3$  in neutrale u. saure Stoffe getrennt. Letztere zeigten aus  $NH_3/Eg.$  F. 210—212° (Zers.). —  $CrO_3$ -Oxydation der neutralen Nebenprodd. in Eg. + 5-n.  $H_2SO_4$  bei 20°, dann 80—90° u. Aufarbeiten mit  $NH_3$  + Baryt, Umfällen aus  $\frac{1}{10}$ -n.  $NaOH$  +  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$  lieferte flache Prismen (12 mg aus 8 g) von  $C_{20}H_{22}(H_{24})O_5N_2$ , swl. in h. W.,  $C_{20}H_{22}O_5N_2$  entstand auch zu 2% bei der  $CrO_3$ -Oxydation der neutralen Prodd. der *Benzylstrychninoxydation*. —  $C_{16}H_{20}O_6N_2 \cdot 2 HClO_4$ , aus *11-Isomitrobrucin* mit  $CrO_3/H_2SO_4$  (36 Äquivalenten O) bei 80—85°, 6-seitige, dünne Prismen,  $\alpha = -32^\circ$  (W.). Mit A. + Aceton wurde auch die freie Säure  $C_{16}H_{20}O_6N_2$  bei der Oxydation direkt erhalten.  $[\alpha]_D^{20} + 58,1; + 54,3^\circ$ . — Hydrierung mit  $PtO_2$  gab rechtwinklige Blättchen von  $C_{16}H_{22}O_6N_2$ . (Ber. dtsch. chem. Ges. 68. 1204—10. 12/6. 1935. Berlin, Univ.)

KRÖHNKE.

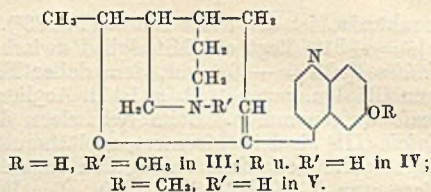
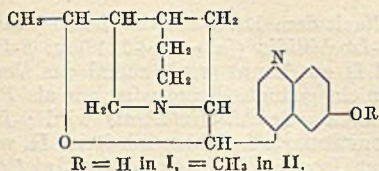
Charles F. Poe, John F. Suchy und George L. Baker, *Löslichkeiten einiger Strychninbenzoate*. (Vgl. C. 1934. II. 3255.) Es wurden die Löslichkeiten von Strychninbenzoat selbst u. substituierten Benzoaten in W. bei 20—95° ermittelt. Im allgemeinen hatten o-substituierte Benzoate das größte Lösungsvermögen, dagegen bei den Nitro-, Methyl- u. Aminoverbb. die m-Benzoate. Bei Einführung mehrerer Substituenten sinkt die Löslichkeit. Tabelle vgl. Original. (J. physic. Chem. 39. 239—41. Febr. 1935. Colorado, Univ.)

BEYER.

R. Ludwiczak und J. Suszko, *Weitere Studien über die Entmethylierung des Chinidins*. Beim Kochen von *Chinidin* mit 60%ig. Schwefelsäure entsteht neben dem amorphen *Cupreidin* (C. 1934. I. 3066; II. 2229) noch eine isomere, ebenfalls alkal. Base, die aber krystallisiert ist (F. 242—243°) u. der  $\beta$ -Reihe angehört:  $\beta$ -*Isocupreidin* (I); auch ihre Salze sind verschieden. Charakterist. ist ihr *Aminoxyd* vom F. 273°. Sie entspricht als Phenol mit cycl. gebundenem Sauerstoff strukturell u. räumlich dem oxydartigen  $\beta$ -*Isochinidin* (II), mit dem es durch folgende Übergänge verknüpft ist: 1. Methylierung von I führt zu II; auch der umgekehrte Prozeß ist teilweise durchführbar. 2. Das *Jodmethylat* von I gibt beim Kochen mit wss. Lauge unter Aufspaltung des *Chinuklidinringes* das *N-Methyl- $\beta$ -isocupreicin* (III), das ident. ist mit dem Entmethylierungsprod. aus *N-Methyl- $\beta$ -isochinidin*, dem *Apo-N-methyl- $\beta$ -isochinidin* (C. 1930. I. 232). 3. I wird mit Eg. zu  $\beta$ -*Isocupreicin* (IV), das bei der Methylierung  $\beta$ -*Isochinidin* (V), daneben wohl etwas *N-Methyl- $\beta$ -isochinidin* liefert; umgekehrt geht V mit 15%ig. HBr in I über. — Ob bei der Bldg. von I zuerst Entmethylierung u. dann Isomerisierung erfolgt oder umgekehrt, läßt sich nicht sicher sagen. I u. H entstehen stets nebeneinander, gleichgültig, ob *Chinidin* oder  $\beta$ -*Isochinidin* mit 60%ig. Schwefelsäure gekocht wird.

Versuche. A) mit *Chinidin*: Am besten gelang die Entmethylierung durch Kochen mit 4 Raumteilen Schwefelsäure ( $d = 1,52$ ) in 6—7 Stdn.; es ist dann vollständige Laugenlöslichkeit erreicht u. es liegt *Cupreidin* neben weniger *Isocupreidin* vor. Erhöhung (bei tieferer Temp.) wie Verringerung der Säurekonz., sowie Zusatz von Kaliumsulfat verlangsamen die Rk. Beim Erwärmen mit 64%ig. HBr (40 Stdn. auf schließlich 80°) u. Entbromen mit alkoh. KOH wurde nur *Cupreidin* ( $[\alpha]_D^{20}$  im Chlorhydrat = +188°) isoliert, niemals die *Isobase*. — B) mit  $\beta$ -*Isochinidin*: Die





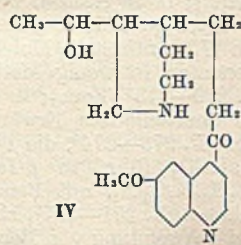
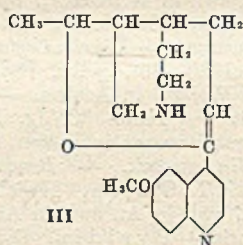
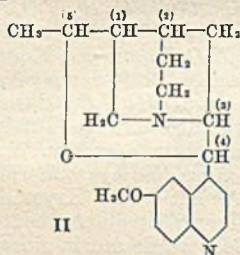
Drehung der Base in 4 Raumteilen Schwefelsäure (1,52) änderte sich nach 6-std. Kochen von  $\alpha = -0,3^\circ$  auf  $\alpha = +4,8^\circ$  (im 0,25 dm-Rohr). Das Prod. ist dann ganz laugenlöslich; isoliert wurden *Cupreidin* u. *Isocupreidin*. Verschiedene Abänderungen waren weniger günstig, ebenso Verss. mit 15–64%ig. HBr bei 80–100°. — Entmethylierung mit  $\text{AlCl}_3$  verläuft rasch u. vollständig; das erhaltene alkal. Prod., wohl *Hydrochlorcupreidin*, zeigte  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +137^\circ$ . — C) mit  $\beta$ -*Isocupreidin*: Die Drehung der Base in 4 Raumteilen Schwefelsäure (1,52) änderte sich beim Kochen nach 30 Min. von  $\alpha = -1,78$  auf  $+7,85^\circ$  (im 0,5 dm-Rohr); es wurden 20% *Isocupreidin* zurückgewonnen (nach 6 Stdn.), ferner 20% *Cupreidinchlorhydrat* (F. 205–206°;  $[\alpha]^{20} = +170^\circ$ ), mehr als *Tartrat*. —  $\beta$ -*Isocupreidin*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  (I): aus *Chinin* mit kochender 60%ig. Schwefelsäure u. Behandeln nach C. 1934. I. 3066; II. 2229. Das lufttrockene Basengemisch wird mit 2 Teilen A. behandelt, am nächsten Tage abfiltriert. 22 g aus 100 g. Vielkantige, dicke Säulen aus A. oder Nadeln (aus Bzl. oder Aceton), F. 242–243°, fast unl. in Ä., Lg., W.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7,0^\circ$  (in 96%ig. A.). — *Chlorhydrat*  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ : Nadeln, F. 236–237° (Zers.); zwl. in W. u. A.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -35^\circ$  (in W.). — *Pikrat*  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{O}_9$ , gelbe Stäbchen aus A., F. 204–205° (Zers.); ll. in Aceton, zwl. in A., swl. in W.,  $\text{CHCl}_3$ , Bzl. — *Jodmethylat*  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}$ , rechteckige Blätter aus W., F. 299–300° (Zers.), zwl. in W. u. A.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = -24^\circ$  (in W.); enthält  $\frac{1}{2}$  Mol Krystallwasser. — *Dijodmethylat*  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{J}_2$ , aus den Komponenten in wenig Methanol bei 60–70°, gelbe, rhombenförmige Blätter aus W., F. 212–213° (Zers.); ll. in A. u. W., wl. in Aceton. — *Aminoxyd*  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ , durch 20 minutenlanges Erwärmen mit  $\frac{1}{2}$  Teilen 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; rhombenförmige Tafeln vom F. 273–274°, die 1 Mol Krystallwasser enthalten, ll. in A., swl. in Aceton u. W.;  $\text{NaHSO}_3$  führt in  $\beta$ -*Isocupreidin* zurück. — *Benzoyl- $\beta$ -isocupreidinhydrochlorid*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ , mit Benzoylchlorid/ $\text{NaOH}$  usw. Nadeln aus A. mit 1 Mol Krystallalkohol, F. 201–207°, sl. in W., zwl. in A., swl. in Aceton. Besser ist die Ausbeute bei Verwendung von Benzoylchlorid + *Pyridin*. Die freie Base wurde nur in einem Falle aus A. kristallisiert erhalten (Körner vom F. 213–214° unter Zers.), sonst als weißes, in organ. Mitteln, außer Lg., ll. Pulver vom F. 100°. — *p-Toluolsulfonyl- $\beta$ -isocupreidindinitrat*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S} \cdot 2 \text{HNO}_3$ , flache Stäbchen u. Nadeln, F. 146–147° (Zers., aus W.). —  $\beta$ -*Isochininidin*, aus  $\beta$ -*Isocupreidin* in Methanol mit Nitrosomethylurethan u. (bei 0°) methanol. KOH. Isolierung als *Jodhydrat* vom F. 231° (Zers.); die gleiche Verb. wurde auch mit Dimethylsulfat erhalten (F. 232°). —  $\beta$ -*Isocupreicin*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus  $\beta$ -*Isocupreidin* durch 20-std. Erhitzen mit 25%ig. Eg. auf 100°, Alkalisieren u. Einleiten von  $\text{CO}_2$ ; blaßgelbe Stäbchen aus Aceton, F. 133° (Gasentw.), die  $\frac{1}{2}$  Mol Krystallaceton enthalten; ll. in A. u.  $\text{CHCl}_3$ , swl. in Aceton, Bzl., Essigester; fast unl. in Ä., Lg., W.;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22,5^\circ$  in 96%ig. A.; entstand auch durch Entmethylieren des  $\beta$ -*Isochinins* mit 15%ig. HBr in 8 Stdn. bei 140°. — *N-Methyl- $\beta$ -isocupreicin* (vgl. C. 1930. I. 234, dort *Apo-N-methyl- $\beta$ -isochininicin* genannt) wurde erhalten aus  $\beta$ -*Isocupreidinjodmethylat* durch h., 10%ig. Lauge in 5 Stdn. Rechteckige Blättchen aus Ä., F. 238°, ebenso aus Methanol;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +16,5^\circ$  in A. — *Methylierung des  $\beta$ -Isocupreicins* gelang in Methanol mit Diazomethan. Isolierung als *Dinitrat*, Rhomben vom F. 174° (Zers.); das Jodhydrat bildet Nadeln aus W., F. 181–182° (F. von reinstem  $\beta$ -*Isochininidinjodhydrat*: 189°). Die Mutterlauge des Dinitrats gab ein Jodhydratgemisch vom F. 221–223°, F. aus W. 216–220° u. bestand aus  $\beta$ -*Isochininidinjodhydrat* u. *N-Methyl- $\beta$ -isochininidinjodhydrat* (F. 248–250°). (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1935. 65–78. 4/2. Posen, Univ.)

KRÖHNKE.

Tadeusz Domański und Jerzy Suszko, Über eine dritte vom *Chinin* abstammende Oxybase. Aus *Chiridin* (I) wird mit konz. HCl oder HBr, dann alkoh. Lauge nicht nur  $\alpha$ -*Isochininidin* (C. 1933. I. 3570. II. 2397) u. das  $\beta$ -*Isomere* (C. 1930. I. 340 dort „*Isochininidin*“ genannt) erhalten, sondern noch mehrere Nebenprodd., besonders eine vom  $\alpha$ -*Isochininidin* schwer trennbare Substanz, die mit diesem zusammen zunächst als *Tartrat* abgeschieden wurde u.  $\gamma$ -*Isochininidin* (II) genannt wird: Nadeln vom F. 70°;



charakterist. ist das saure Nitrat (F. 196°). — Nach dem Drehwert der freien  $\gamma$ -Base ( $[\alpha]_D = +51^\circ$ ) liegt ein Mittelglied zwischen  $\alpha$ -Isochinidin ( $[\alpha]_D = +111^\circ$ ) u.  $\beta$ -Isochinidin ( $[\alpha]_D = -10^\circ$ ) vor, dem daher Formel II zuerkannt wird, zumal das Verh. gegen  $\text{CH}_3\text{J}$  u. gegen  $\text{H}_2\text{O}_2$  n. ist u. Acylierung nicht gelingt. Brom wird nur als *Perbromid* aufgenommen. Beim Schmelzen des sauren  $\gamma$ -Isochinidinatartrats wird  $\gamma$ -Isochinicin (III) als dritte, isomere, enolätherartig konstituierte Imidbase erhalten. H. wss. Lauge spaltet, ebenfalls analog den ersten beiden Isochinidinen, das Jodmethylat der  $\gamma$ -Base zum *N-Methyl- $\gamma$ -isochinicin*. Die Festigkeit der Ätherbindung ist etwa ebenso gering wie beim  $\alpha$ -Isomeren; verd. Eg. spaltet in  $\gamma$ -Oxydihydrochinotoxin (IV). Die von  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Isochinidin abstammenden Chinicin- u. Toxinderivv. bilden zwei verschiedene u. voneinander unabhängige Reihen ( $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Reihe):  $\gamma$ -Isochinicin zeigt F.  $113^\circ$  u.  $[\alpha]_D = -40^\circ$ ;  $\alpha$ -Isochinicin dagegen F.  $125$ – $130^\circ$  u.  $[\alpha]_D = +29^\circ$ ; *N-Methyl- $\gamma$ -isochinicin* bildet ein Öl u. bildet ein saures Nitrat vom F.  $155^\circ$  (Unterschied zum  $\alpha$ -Isomeren). Gering sind die Unterschiede bei den Oxydihydrochinotoxinen: das  $\gamma$ -Isomere zeigt F.  $110$ – $118^\circ$  u.  $[\alpha]_D = -15^\circ$  gegen F.  $95^\circ$  u.  $[\alpha]_D = -22,5^\circ$  für das  $\alpha$ -Toxin. Nur das  $\gamma$ -Toxin gibt ein saures Tartrat vom F. ca.  $60^\circ$ . —  $\gamma$ -Isochinidin läßt sich wie die  $\alpha$ -Base in das  $\beta$ -Isomere überführen u. mit  $\text{HBr}$  entsteht das gleiche Hydrobromcupreidindibromhydrat wie aus den  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Basen. Die 3 Isochinidine sind daher strukturident. u. nur räumlich verschieden; das gleiche muß daher für die 3 Isochinicine gelten. Zur Erklärung kommen insbesondere die Asymmetriezentren (1) u. (5) in Frage, da die Asymmetrie von (3) u. (4) bei Aufspaltung des Chinuclidinringes verschwindet u. (2) den Knotenpunkt des bicycl. Systems bildet u. daher wohl seine Konfiguration beibehält. Diese Annahme ist allerdings noch nicht widerspruchsfrei.



Versuche. Die Tartratsfraktion (C. 1933. I. 3570. II. 2397) wird auf Base verarbeitet, dann ins Chlorhydrat übergeführt; aus wenig W. scheidet sich langsam das Salz der  $\alpha$ -Verb. aus. Die Basen aus der Mutterlauge werden mit  $\text{HNO}_3$  ins saure Nitrat der  $\gamma$ -Verb. übergeführt.  $\text{NH}_3$  fällt aus dem 2-mal umkrystallisierten Salz die Base  $\gamma$ -Isochinidin  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ : lange Nadeln mit 2 Moll. Krystallwasser. Reinigen aus Aceton mit W.-Zusatz; ll. in A. u. Aceton, zwl. in  $\text{CHCl}_3$ , Bzl., Lg. Die Lsgg. der Salze mit Sauerstoffsäuren zeigen blaue Fluorescenz.  $\gamma$ -Isochinidin zeigt *Thalleiochin*- u. *Erythrochin*rk.;  $[\alpha]_D^{25} = +51,1^\circ$  (in 96%ig. A.). — *Dinitrat*: Nadeln vom F.  $196^\circ$ , ll. in W., zwl. in organ. Mitteln;  $[\alpha]_D^{10} = +50^\circ$  (in W.). — *Neutrales Oxalat*: Nadeln, F.  $185$ – $188^\circ$  (Zers.), l. in Alkoholen, Aceton, unl. in Ä.,  $[\alpha]_D^{16} = -56,9^\circ$  (in W.). — *Neutrales Jodhydrat*, farblose Nadeln, F.  $180$ – $183^\circ$ , ll. in W., zwl. in organ. Mitteln; opt. inakt. oder schwach linksdrehend. — *Bitartrat*, farblose Nadeln aus W. oder A., F.  $160$ – $161^\circ$  (Zers.). — *Pikrat*, gelbe Stäbchen, F.  $183$ – $193^\circ$ , wl. in W. u. organ. Mitteln. — *Jodmethylat*, Nadeln aus Methanol, F.  $227$ – $235^\circ$ , ll. in A., unl. in Ä. oder Bzl. Kalte wss. Lauge verändert nicht,  $[\alpha]_D^{16} = +12^\circ$  in 96%ig. A. — *Dijodmethylat*, bei  $100^\circ$  gewonnen, gelbe Nadeln aus W., F.  $241$ – $244^\circ$  (Zers.), l. in W. u. A., unl. in Ä.; wss. Lauge zers. langsam,  $[\alpha]_D^{22} = -95^\circ$  in 96%ig. A. — *Perbromid*  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$ , undeutliche Krystalle, F.  $213$ – $216^\circ$  (Zers.). — *Aminoxyd*, mit Perhydrol auf dem W.-Bad erhalten, ll. in A., zwl. in Aceton, unl. in Bzl. Aus W. Plättchen mit 3 Moll. Krystallwasser F.  $80$ – $100^\circ$ , Zers. über  $160^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{18} = +42^\circ$  in 60%ig. A. —  $\gamma$ -Isochinicin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ , durch Schmelzen des trocknen  $\gamma$ -Isochinidinatartrats bei  $120^\circ$ , Alkalischmachen u. Ausäthern gewonnen; F.  $113^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{24} = -40^\circ$  in 96%ig. A.; ll. in organ. Mitteln, zwl. in Bzl., unl. in Lg. — *N-Nitroso- $\gamma$ -isochinicin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ , mit  $\text{NaNO}_3 + \text{HCl}$  erhalten; bräunliches Pulver, F.  $103$ – $105^\circ$ , Zers. bei ca.  $140^\circ$ ; ll. in A., l. in Bzl., wl. in organ. Mitteln u. W. — *N-Methyl- $\gamma$ -isochinicinindinitrat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2$ , 2  $\text{HNO}_3$ , entstand aus  $\gamma$ -Isochinidinjodmethylat durch 6-std. Rückfluß-



erhitzen mit 10%ig. Kalilauge, Waschen mit W. u. Versetzen mit 10%ig. HNO<sub>3</sub>. Hellgelbe Nadeln aus W., F. 155° (Zers.), ll. in A., swl. in Aceton; opt.-inakt. Die Base daraus krystallisierte nicht. Das gleiche Dinitrat wurde auch durch Methylieren des  $\gamma$ -Isochinicins u. Behandeln mit HNO<sub>3</sub> gewonnen. — *N*-Methyl- $\gamma$ -isochinincinjodmethylat, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>J, aus der Base aus dem Dinitrat mit CH<sub>3</sub>J. Stäbchen vom F. 90–100°, Zers. über 205°; ll. in W., A., Aceton, CHCl<sub>3</sub>, unl. in Ä. oder Bzl.;  $[\alpha]_D^{18} = -11^\circ$  in 96%ig. A. —  $\gamma$ -Oxydihydrochinotoxin, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus  $\gamma$ -Isochinidin in 25%ig. Eg. unter CO<sub>2</sub> bei 100° in 32 Stdn. Hellgelbe Krystalle, F. 110–118°; ll. in A. u. Aceton, wl. in Bzl., unl. in Lg. u. W. Chinatoxinrk. positiv;  $[\alpha]_D^{15} = -15^\circ$  in 96%ig. A. — Die Umlagerung gelingt auch mit Eg. niedrigerer Konz. — *Bitartrat*: gelbe Nadeln, F. ca. 60°. — *N*-Nitrosoverb. C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, gelbes Pulver aus Säure + NH<sub>3</sub>, F. 65–80°, ll. in A. u. Aceton, wl. in Essigester, fast unl. in Lg., W. u. Ä. Gibt kein krystallin. Chlorhydrat;  $[\alpha]_D^{10} = -17^\circ$  in 96%ig. A. — *p*-Nitrophenylhydrazon, C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>, gelbes Pulver (amorph), F. ca. 90°, ll. in A., Ä., Bzl., swl. in Lg. u. CHCl<sub>3</sub>. —  $\beta$ -Isochinidin, durch 1 $\frac{3}{4}$ -std. Erwärmen von  $\gamma$ -Isochinidin in 3 cem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*d* = 1,80) auf 70–80°. Überführung in die Base, dann ins Jodhydrat vom F. 232° (Zers.). Die Base daraus bildet Nadeln, F. 139–140°,  $[\alpha]_D = -10^\circ$ , ganz wie  $\beta$ -Isochinidin. — *Hydrobromcupreidindibromhydrat*, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br·2 HBr, aus  $\gamma$ -Isochinidin durch 14-std. Erhitzen mit 64%ig. HBr auf 100°; F. 288° (Zers.). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54 [4] 16). 481–91. 15/5. 1935. Posen, Univ.)

KRÖHNKE.

James D. Loudon, *Quecksilberderivate des Camphers*. II. (I. vgl. C. 1933. II. 2003.) Die 3-Halogencampher-10-sulfinsäuren liefern, in der l. c. beschriebenen Weise mit HgCl<sub>2</sub> umgesetzt, viel geringere Ausbeuten an ClHg-Derivv. als die unhalogenierte Säure. Erhebliche Verbesserung wurde aber durch Verwendung von Pyridin als Rk.-Medium oder der wss. Alkalisulfinatlsgg. an Stelle der freien Säuren erzielt. Die 3-Halogencampher- $\pi$ -sulfinsäuren, obwohl an sich unbeständiger als die 10-Isomeren, sind so resistent gegen Mercurierung, daß sie höchstens Spuren von Hg-Derivv. liefern. — Die 3-Halogencampher-10-mercurichloride sind gegen Alkalistannitlsg. beständiger als die Muttersubstanz; ihre Umwandlung in symm. Hg-Derivv. gelang aber mittels des von HEIN u. WAGLER (C. 1925. II. 2262) angegebenen Verf.

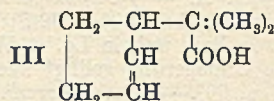
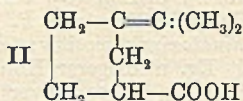
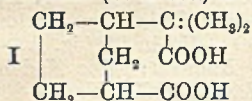
Versuche. 3-Chlorcampher-10-sulfinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>ClS. 3-Chlorcampher-10-sulfochlorid 3 Stdn. mit konz. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. u. Eis geschüttelt, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt. Aus A.-Chlf. derbe Kryställchen, F. 157° (Zers.). — 3-Bromcampher-10-sulfinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>BrS. Analog. F. 165° (Zers.). — 3-Chlorcampher- $\pi$ -sulfinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>ClS. Sulfochlorid in h. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. eingetragen usw. Weißes, nicht umkrystallisierbares Pulver, beim Erhitzen zers. — 3-Bromcampher- $\pi$ -sulfinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>BrS, F. 149° (Zers.). — 3-Chlorcampher-10-mercurichlorid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>Hg. Sulfinsäure in Pyridin mit HgCl<sub>2</sub> 3 Stdn. gekocht, k., vom Hg befreite Lsg. vorsichtig in verd. HCl gegossen, Nd. mit W. u. A. gewaschen, getrocknet u. im Soxhlet mit Chlf. extrahiert. Lange Nadeln, F. 218–219°,  $[\alpha]_{5461}^{16} = +5,0^\circ$  in Chlf., in Pyridin inakt. — Di-[3-chlorcampher-10]-quecksilber, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Hg. 5 g des vorigen in 30 cem Pyridin mit 5 g Kupfergaze 24 Stdn. verschlossen stehen gelassen, Pyridin im Vakuum entfernt, Prod. mit konz. NH<sub>4</sub>OH geschüttelt, mit W. gewaschen. Aus A.-Chlf., F. 175°,  $[\alpha]_{5461}^{16} = -22,8^\circ$  in Pyridin. — 3-Chlorcampher-10-mercuribromid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OClBrHg. Aus vorvorigem durch Schütteln mit wss. Br-KBr-Lsg. oder aus vorvorigem in Aceton mit HgBr<sub>2</sub>. Aus A.-Chlf. Nadeln, F. 176°. — 3-Chlorcampher-10-mercurijodid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OClJHg. Analog. Aus A.-Chlf. Nadeln, F. 184°. — Analog: 3-Bromcampher-10-mercurichlorid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OClBrHg, F. 232°,  $[\alpha]_{5461}^{16} = +44,8^\circ$  in Pyridin. Di-[3-bromcampher-10]-quecksilber, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Hg, aus Aceton, F. 188–189°,  $[\alpha]_{5461}^{16} = +29,13^\circ$  in Pyridin. 3-Bromcampher-10-mercuribromid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OBr<sub>2</sub>Hg, F. 195°. 3-Bromcampher-10-mercurijodid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OBrJHg, F. 173°. — 3-Chlor-10-bromcampher. Obiges Mercurichlorid mit wss. Br-KBr-Lsg. bis zur Bldg. eines schweren Öls erwärmt, dieses mit Chlf. extrahiert, Br entfernt u. eingengt. F. 98°. — 3,10-Dibromcampher. Analog. F. 114°. — 3-Chlor-10-jodcampher, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OClJ. Mercurichlorid in Bzl. mit J  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, mit Sulfid u. Carbonat gewaschen usw. Aus A. Nadeln, F. 89°. — 3-Brom-10-jodcampher, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OBrJ, F. 88–89°. (J. chem. Soc. London 1935. 535–36. April. Glasgow, Univ.)

LINDENBAUM.

Ossian Aschan, *Neue Versuche in der Camphenreihe: Strukturbestimmung der Camphenauronolsäure*. Die Camphensäure (I) erleidet bei der Dest. im CO<sub>2</sub>-Strom unter Atmosphärendruck eine weitgehende Zers., wobei neben etwas neutraler, nach Terpentin riechender Substanz, die schon früher näher untersuchte Camphenonsäure,



sowie eine ungesätt. Säure  $C_9H_{14}O_2$ , *Camphenlauronolsäure*, entstehen (Liebigs Ann. Chem. 383 [1911]. 65. 410 [1915]. 240). Letztere ist, im Gegensatz zur ersteren mit W.-Dampf flüchtig u. hat folgende Eigg.: Kp., 129°, D.<sup>15</sup> 1,0187,  $[\alpha]_D = +2,51^\circ$ . Das Na-Salz der Camphenlauronolsäure ist seifenartig, das Ba-Salz II. in W., das Ca-Salz bildet Nadeln, wl. in W.; *Amid* aus wss. A., F. 139 bzw. 142—143°. — Da die Camphenlauronolsäure unter W.- u. CO-Abspaltung aus I entsteht, kommen für sie 2 Formeln (II u. III) in Frage.

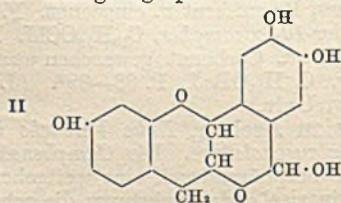
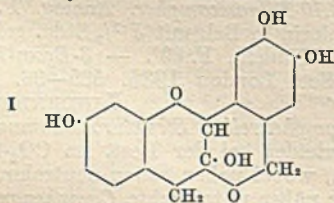


Eine Entscheidung für III wurde auf Grund folgender Versuchsergebnisse getroffen: Die Säure addierte nicht  $N_2O_3$ ; bei 18-std. Erhitzen mit 95%ig. Ameisensäure im zugeschmolzenen Rohr auf 160—170° trat keine hydrolyt. Spaltung in Cyclopentancarbonsäure u. Aceton ein; die Säure addierte Br in PAe.-Lsg., wobei sich eine leicht zers. Br-Verb. bildete; bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  sowohl in saurer, neutraler als alkal. Lsg. unter den verschiedensten Versuchsbedingungen konnte weder 1-Pentanon-3-carbonsäure noch Aceton nachgewiesen werden. Bei den Oxydationsvers. wurde stets etwas Camphenonsäure erhalten, die offenbar bei der Abtrennung der Camphenlauronolsäure mit W.-Dampf in geringer Menge mit übergegangen war. (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 8. Nr. 1. 13 Seiten. Jan. 1935. Helsingfors [Finnland].) BECKMANN.

P. C. Guha und K. Ganapathi, *Synthese der Pinononsäure*. Nach KERR (C. 1929. I. 1805) dargestellte trans-Norpinsäure wurde mittels Acetanhydrid bei ca. 200° in das cis-Anhydrid u. dieses mit  $CH_3ONa$  in das Na-Salz des cis-Norpinsäuremonomethylesters übergeführt. Das Chlorid dieser Estersäure wurde mit  $CH_3ZnJ$  zum Pinononsäuremethylester kondensiert u. dieser mit alkoh. KOH zur *Pinononsäure* verseift. (Current Sci. 3. 484—85. April 1935. Bangalore, Indian Inst. of Science.) LINDENBAUM.

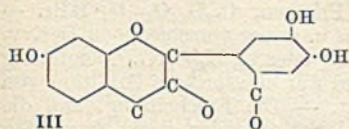
G. M. Robinson und Robert Robinson, *Leukoanthocyane und Leukoanthocyanidine*. 1. Teil. Die Isolierung von *Peltogynol* und seine Molekularstruktur. Die *Leukoanthocyane* lassen sich roh in 3 Klassen einteilen: a) solche, die in W. oder den gewöhnlichen organ. Lösungsm. unl. sind, oder nur kolloidale Lsgg. geben; b) solche, die in W. II. sind u. aus der Lsg. nicht mit Essigester extrahiert werden können; c) solche, die aus der wss. Lsg. mit Essigester extrahierbar sind. Wahrscheinlich besteht Klasse b) aus verhältnismäßig einfachen *Glykosiden* oder *Diglykosiden*, während Substanzen der Klasse c) zuckerfrei sind u. als *Leukoanthocyanidine* angesehen werden müßten. Es wird ein Beispiel von Klasse c), das *Peltogynol*, untersucht.

Die Kernhölzer von *Peltogyne porphyrocardia*, *P. pubescens* u. *Copaifera pubiflora* sind, frisch geschnitten, hellbraun, nehmen aber an Licht u. Luft eine charakterist. purpurrote Färbung an. Wss. Extrakte des Sägemehls enthalten die diese Eig. verursachende Substanz u. beim Erhitzen solcher Lsgg. nach Zugabe von HCl wird leicht eine ziemliche Menge eines Anthocyanidins, des *Peltogynidins*, erhalten. Extraktion der obigen wss. Extrakte mit Essigester ergibt ein farbloses Leukoanthocyanidin, das *Peltogynol*,  $C_{16}H_{14}O_6$ , Prismen (aus W.), die bei 200° rosa u. bei ca. 240° unter Erweichen u. Zers. dunkler rot werden;  $[\alpha]_D^{21} = +273^\circ$  (Essigester;  $c = 0,6$ ), wl. in k. W., mäßig l. in h. W., svl. in Ä., Bzl. u. Chlf., II. in Aceton u. den einfacheren Alkoholen. Mit zunehmender Reinheit wird es viel weniger l. in Essigester, wird rein durch Licht u. Luft nicht verfärbt. Zusammen mit den chem. Ergebnissen wurde die von D. CROWFOOT ausgeführte röntgenograph. Unters. zur Aufstellung der vorläufigen Konst.-Formel I herangezogen, da eine semiacetalartige Konfiguration II nicht leichter als Catechin in ein Flavylumsalz überführbar sein dürfte. Röntgenograph. Daten: Monokline





Nadeln,  $a = 7,91$ ;  $b = 7,32$ ;  $c = 23,25$ ;  $\beta = 72^\circ$ ; Raumgruppe  $P 2$ . — Es wird als Arbeitshypothese angenommen, daß eine I entsprechende Struktur sich auch bei anderen Leukoanthocyanidinen findet u. daß die Bldg. der Anthocyanidine aus diesen



Vorläufern durch Oxydation erfolgt. Es ist jedoch nicht möglich gewesen, das Auftreten von Farbstoff beim Kochen mit HCl unter den gewöhnlichen Maßnahmen zum Ausschluß von O zu verhindern. Für die Leukoanthocyane ist eine plausible Annahme, daß eine OH-Gruppe einer

Zuckerkette an die Semiacetalstruktur geknüpft ist mit der Carbonylgruppe in Stellung 3 des Pyrankerns (vgl. Formelskelett III).

*O-Tetraacetylpettogynol*,  $C_{24}H_{22}O_{10}$ , Nadeln (aus Bzl.-A.), F.  $173^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +125^\circ$  (Chlf.). Ist nicht überführbar in Acetylpettogynidinsalz, die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist farblos, wird aber sehr schnell rosafarben mit hellgrüner Fluoreszenz u. schließlich bräunlichrot. Röntgenograph. Daten (D. CROWFOOT): rhomb. Nadeln  $a = 13,26$ ;  $b = 5,70$ ;  $c = 30,10$ , Raumgruppe  $P 2, 2, 2$ . — *O-Tetrabenzoylpettogynol*,  $C_{44}H_{30}O_{10}$ , Platten (aus Essigsäure), F.  $244^\circ$ . — *O-Tetraanisoylpettogynol*,  $C_{38}H_{38}O_{14}$ , Platten, F.  $218^\circ$ , Zers. — *O-Tetramethylpettogynol*,  $C_{20}H_{22}O_6$ , aus I mit wss. NaOH u. Methylsulfat, Platten (aus A.), F.  $175^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +264^\circ$  (Chlf.); bleibt unangegriffen von  $C_6H_5MgJ$  in Bzl.; charakterist. ist die grüne Fluoreszenz der durch die üblichen Verff. (HCl; Br-Dioxan) erhaltenen Trimethylpettogynidinsalze. — *O-Trimethylpettogynol*,  $C_{19}H_{20}O_6$  (die OH-Gruppe in 2-Stellung des Pyrankerns von I ist nicht methyliert), entsteht bei Methylierungen von I neben der vorigen Verb., wenn die Lsg. bei saurer Rk. mehrere Stdn. stehen gelassen wird, oder bei Stehenlassen des Tetramethyläthers mit Essigsäure u. HCl unter  $N_2$ , Krystalle (aus Essigester), F.  $198^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +254^\circ$  (Chlf.). — *2,4-Dinitrophenylhydrazon des Pettogynols*,  $C_{22}H_{18}O_9N_4$ , aus I u. 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 1%ig. HCl, orangefarbene Nadeln, beginnt sich bei  $190^\circ$  zu schwärzen, braun bei  $220^\circ$ , explodiert bei  $224^\circ$ ; Kochen mit konz. HCl ergibt Pettogynidinchlorid. — Oxydation von I mit  $HNO_3$  liefert Styphninsäure; Oxydation des Trimethyläthers mit  $HNO_3$ , 4,5-Dinitroveratrol, mit  $KMnO_4$  *O-Trimethylpettogynsäure*,  $C_{19}H_{16}O_7 = C_{15}H_8O_2(OCH_3)_3 \cdot CO_2H$  [oder weniger wahrscheinlich  $C_{19}H_{20}O_7 = C_{15}H_{10}O_2(OCH_3)_3 \cdot CO_2H$ ], farblos, Zers. über  $200^\circ$  (gibt bei Oxydation ein rotes Flavylumalz); u. daneben m-Hemipinsäure. — *O-Tetramethylfisetinidinchlorid*,  $C_{19}H_{10}O_6Cl \cdot 3,5 H_2O$ , aus p-Methoxysalicylaldehyd u.  $\omega,3,4$ -Trimethoxyacetophenon in Essigester (+ HCl), braune Nadeln (aus 6%ig. HCl). Durch Kondensation mit  $CH_3O$  in Ggw. von konz.  $H_2SO_4$  kann eine anscheinend mit Trimethylpettogynidinsalzen ident. Substanz erhalten werden. (J. chem. Soc. London 1935. 744—52. Juni. Oxford, Univ.) BEHRLE.

Chika Kuroda und Mizu Wada, *Kuromamin, der Farbstoff von „Kuromame“*. III. (II. vgl. C. 1934. II. 2093.) Vff. haben festgestellt, daß *Kuromamin* mit *Chrysanthemin* (Cyanidin-3-glykosid) ident. ist; dieses vgl. MURAKAMI, ROBERTSON u. ROBINSON (C. 1931. II. 3491). (Proc. Imp. Acad. Tokyo 11. 189—91. Mai 1935. Tokyo, Inst. of Phys. and Chem. Res. [Orig.: engl.]) LINDENBAUM.

L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, *Über einen neuen Farbstoff mit Lycopinspektrum*. Vff. finden in gewissen Lycopinpräparaten, die keine chromatograph. Reinigung durchgemacht hatten, ein neues Carotinoid, das aus Bzl. in der  $Ca(OH)_2$ -Säule in der obersten Zone absorbiert wird. Das z. B. aus *Solanum dulcamara* gewonnene Carotinoid hat ein scharfes Lycopinspektrum. In  $CS_2$  liegen die Extinktionsmaxima bei 547, 507, 474 u. 444  $m\mu$ . Rote Prismen, F.  $151^\circ$  (korr.). (Naturwiss. 23. 407. 21/6. 1935.) VOSSEN.

C. J. Watson, *Über kristallisiertes Stercobilin bzw. Urobilin*. IV. Mitt. (III. vgl. C. 1934. I. 710.) Vf. stellt fest, daß die von HEILMEYER u. KREBS (C. 1935. I. 85) angegebene Isolierungsmethode von *Stercobilin* nur etwa 18% der Ausbeute seiner in Mitt. III. veröffentlichten Methode beträgt, u. daß die *Stercobiline* bzw. *Urobiline* aus Stuhl u. Harn vollkommen ident. sind im Gegensatz zu der Annahme von HEILMEYER u. KREBS. — Es wird eine  $FeCl_3$ -Molekülverb. von *Stercobilin* bzw. *Urobilin* beschrieben. Sie wird dargestellt durch Eintragen von  $FeCl_3$  in 25%ig. HCl in eine Lsg. von *Stercobilinchlorhydrat* in 25%ig. HCl bei  $100^\circ$ ; Krystalle vom Typ eines Parallelepipedons;  $C_{33}H_{46}O_{6(7)}N_4 \cdot HCl \cdot FeCl_3$ , aus 25%ig. HCl umkristallisiert, F. 187 bis  $190^\circ$  unter Zers. Durch Lsg. in W. ebenfalls Zers. — *Methylester der  $FeCl_3$ -Molekülverb. von Stercobilin*, durch Veresterung mit  $HCl \cdot CH_3OH$ ,  $C_{35}H_{50}O_{6(7)}N_4 \cdot 2 HCl \cdot FeCl_3$ , aus  $CH_3OH$  rostrote Prismen, F.  $160$ — $162^\circ$ . — *Bromhydrat des Stercobilins* bzw. *Urobilins* erhalten durch Lösen von *Chlorhydrat* in Soda u. Ausschütteln der mit Eg. an-



gesäuerten Lsg. mittels Chlf. u. erneutes Durchschütteln der Chlf.-Lsg. mit HBr 34°/ig. Aus der mit W. verd. HBr-Lsg. konnte mit Chlf. das *Bromhydrat* ausgeschüttelt werden. Es wird aus der eingengten Chlf.-Lsg. mit PAc. gefällt u. aus Eg.-Ester umkrystallisiert, F. 145—150° u. Zers. hellorange, bootähnliche Prismen,  $C_{33}H_{46}O_6(7)N_4 \cdot HBr$ . — Weiter diskutierte Vf. die analyt. Daten des *Stercobilins* u. seiner verschiedenen Deriv. u. berechnet daraus für *Stercobilin* die Zus.  $C_{33}H_{46}O_7N_4$  oder  $C_{33}H_{46}O_6N_4$ . Der häufig gefundene hohe Cl-Geh. bei *Stercobilinchlorhydrat* wird auf eine lockere Addition von Chlf. beim Umkrystallisieren aus Chlf. zurückgeführt. — Die Erscheinung, daß die Absorptionsverhältnisse des *Stercobilins* stark von der Konz. der meist benutzten alkoh. Lsg. abhängen, wird genau untersucht. Es wurden die Absorptionsverhältnisse  $A_{390}$  u.  $A_{460}$  bei verschiedenen A.-Konz. spektrophotometr. gemessen. — Weiterhin wurde die Amalgamred. des *Stercobilins* wiederholt. Das Red.-Prod. konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Abweichend vom *Mesobilirubinogen* entstand aus der Leukoverb. teilweise *Stercobilin* durch Luftoxydation zurück. — Schließlich wurde versucht, aus *Mesobilirubinogen* in essigsaurer Lsg. durch Einw. von Luft u. Licht Dehydrierung zu einem *Urobilin* zu erzielen. Das so erhaltene *K-Urobilin* ist zwar in seiner Fluorescenz (mit alkoh. Zn-Acetatlg.) u. spektroskop. von natürlichem *Urobilin* nicht zu unterscheiden, weicht aber in seiner Krystallform u. in den Eigg. seiner Deriv. stark davon ab. F. des *K-Urobilins* 155—158° (Zers.). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233. 39—58. 7/6. 1935. Minneapolis, Univ.) SIEDEL.

**Maurice Piettre, Augustin Boutaric und Madeleine Roy**, *Studie einiger Proteine in wäßriger Lösung*. Die Adsorption einiger Proteine an reiner Tierkohle wird untersucht u. hieraus eine relative Auswertung des Oberflächenkontaktes der Proteine u. weiterhin des Polarisationsgrades abgeleitet. In einer Tabelle sind hauptsächlich verschiedene untersuchte Albumine nach der steigenden Polymerisation ihrer Moleküle zusammengestellt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 94—95. 2/1. 1935.) DÄHLMANN.

**Allan M. Butler, Hester Blatt und Harriet Southgate**, *Die Löslichkeit von Plasmaproteinen. II. Abhängigkeit vom pH, Temperatur und Lipidgehalt in konzentrierten Kaliumphosphatlösungen und Anwendung für ihre Abtrennung*. (Vgl. C. 1933. II. 1040.) Vf. untersuchen die Löslichkeit von Proteinen aus Pferdeplasma in Kaliumphosphatlsgg. bei  $pH = 5,4, 6,5, 7,7$ . Die Löslichkeit wächst mit steigendem  $pH$ . Die bei 20 u. 39° bestimmte Löslichkeit ist ungefähr gleich, wenig größer die bei 1°. Die Löslichkeit von lipoidfreien Pferdeserumproteinen ist nur wenig verschieden. Diese Beobachtungen werden im Zusammenhang mit der Fällung der Proteine besprochen. (J. biol. Chemistry 109. 755—66. Mai 1935.) BREDERECK.

**Cristopher Williams Price**, *Das physikalisch-chemische Verhalten von Lecithin. III. Das elektrophoretische Verhalten von Lecithincholesterin*. (II. vgl. C. 1932. II. 2802.) Nach H. I. PRICE u. LEWIS (C. 1930. II. 2751) verschiebt sich bei Ggw. von Cholesterin das Maximum der Oberflächenspannung von suspendiertem Lecithin in Abhängigkeit vom  $pH$ -Wert von  $pH = 2,6$  nach 4. Die Best. der elektrophoret. Geschwindigkeit der Lecithin-Cholesterinsuspension ergibt die gleichen Werte wie für reines Lecithin (C. 1933. II. 1321) ( $pH = 2,7$ ). Da Cholesterin allein keine Suspension bildet, kann angenommen werden, daß es als „inert“ Stoff adsorbiert wird. Da sich der isoelektr. Punkt nicht verschiebt, so findet die Bindung nicht an den Stellen statt, wo amphotere Gruppen sind oder die Gruppen, die die adsorbierten Ionen tragen. (Biochemical J. 27. 1789—92. 1933. Univ. Liverpool, Muspratt Lab.) HUTCH.

**Christopher Williams Price**, *Über die spontane Zersetzung von Lecithin*. Vf. zeigt in Vers., daß die im Lecithinmol. bei Luftabschluß vor sich gehende Veränderung verbunden ist mit einer Änderung der elektrophoret. Eigg. (Ansteigen mit dem Alter des Lecithins) u. einem Absinken des isoelektr. Punktes. Solch gealtertes Lecithin dürfte eher dem in situ vorliegenden entsprechen, als frisch bereitetes, da in letzterem die freien Fettsäuren während der Reinigung entfernt worden sind. (Biochemical J. 29. 1021—24. Mai 1935.) BREDERECK.

**Katashi Makino**, *Über die Konstitution der Adenosintriphosphorsäure*. Adenosintriphosphorsäure gibt die BÖSEKENSCHKE Rk. auf korrespondierende alkoh. Hydroxyle. Somit sind die beiden Hydroxyle am  $C_2$  u.  $C_3$  der Ribose unverestert. Bei saurer Hydrolyse erfolgt eine Aciditätsvermehrung, die 2 Säurevalenzen entspricht. Da der Pyrophosphorsäurerest nicht an Adenin oder Ribose sitzt, nimmt Vf. vorläufig Formel I

\*) Siehe nur S. 1565, 1567ff., 1577.

\*\*) Siehe nur S. 1570, 1572ff., 1625.







lich die Struktur  $\text{—CH}_2\text{—CH}^*(\text{OH})\text{—C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  mit einem asymm. C-Atom u. geht bei der Bldg. des Ketons in  $\text{—CH}_2\text{—CO—CH}(\text{CH}_3)_2$  über. — Weitere Rkk. des I: Oxydation mit alk.  $\text{KMnO}_4$  ergab Oxalsäure u. wenig einer hochschm. Säure, welche mit  $\text{FeCl}_3$  Rotfärbung zeigte. Mit konz.  $\text{HNO}_3$  je nach den Bedingungen Bldg. eines *Mononitroderiv.* oder Oxydation zu Oxalsäure u. einer *Nitrosäure*  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}$ , anscheinend einer Nitrodimethoxycumarincarbonsäure.

**Versuche.** *Toddolacton* (I),  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , aus W. oder Essigester Prismen, aus Bzl. oder  $\text{CCl}_4$  Nadelrossetten, F. 132,5°,  $[\alpha]_D^{30} = +55,9^\circ$  in Chlf., im Vakuum unzers. destillierbar, Kp.<sub>760</sub> 230—235°, Kp.<sub>14</sub> 245—250°, darnach  $[\alpha]_D^{30} = +54,7^\circ$  in Chlf. — *Diacetylderiv.*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8$ . Mit sd. Acetanhydrid u. Na-Acetat. Aus Bzl. + PAe. Nadeln, F. 111—112°. — *Saures Phthalat*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_9$ . Gleiche Mengen I u. Phthalsäureanhydrid 6 Stdn. auf 135° erhitzt, in verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  gel., mit Chlf. gewaschen, angesäuert, mit Chlf. extrahiert. Aus 70%ig. A. Nadeln, F. 180—181°. Durch Neutralisieren mit verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. Fälln. mit  $\text{AgNO}_3$  das *Ag-Salz*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_9\text{Ag}$ , weiß, F. 174—177°. — *Keton*  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . I mit 2%ig.  $\text{HCl}$  im Rohr 4 Stdn. auf 140° erhitzt. Sirupöses Prod. lieferte aus A. oder Ä.-PAe. Prismen, F. 120—121°, unverändert l. in sd. verd.  $\text{NaOH}$ . *Semicarbazon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ , Stäbchenbüschel, F. 209—210°. *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ , Stäbchen, F. 171—172°. — *trans-Säure*  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_7$ . I mit 0,2-n.  $\text{NaOH}$  u. Spur  $\text{HgO}$  3 Stdn. gekocht, mit Säure gefällt. Aus verd. A. seidige Plättchen, F. 178—179° unter  $\text{CO}_2$ -Entw.,  $[\alpha]_D^{30} = +36,1^\circ$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , l. in  $\text{NH}_4\text{OH}$  u.  $\text{NaHCO}_3$ . In A. mit  $\text{FeCl}_3$  intensiv orangerot. Wie oben das *Ag-Salz*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{Ag}$ . — *Monoacetylderiv.* Mit k. Acetanhydrid u. Tropfen Pyridin (2 Tage); mit W. zers., mit Chlf. extrahiert, Chlf.-Lsg. mit Dicarboxat ausgezogen, mit Säure gefällt. Aus verd. A., F. 168° (Zers.). *Ag-Salz*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{Ag}$ . — *Vinylphenol*  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6$ . Durch Erhitzen obiger Säure bis zum F. Weißes Pulver, l. in A. u. Ä., unl. in verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  u.  $\text{NaHCO}_3$ , l. in  $\text{NaOH}$ , daraus durch  $\text{CO}_2$  fällbar. In A. mit  $\text{FeCl}_3$  orangerot, mit Pb-Acetat weißer Nd. — *Nitro-toddolacton*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}$ . I mit wenig Eg. u.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) auf W.-Bad bis zur beginnenden Gasentw. erwärmt, schnell gekühlt, verd. u. mit Chlf. extrahiert. Aus Bzl. gelbliche Nadeln, F. 186—187°. — *Nitrosäure*  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}$ . 2 g I mit 25 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) auf W.-Bad verdampft, mit wenig W. aufgenommen, Rückstand mit A.-Ä. verrieben u. filtriert. Aus absol. A. tief gelbe Krystalle, F. 257°. In  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit  $\text{HCl}$ -Gas der *Methylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}$ , aus A. gelbe Plättchen, F. 202° (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 273. 223—32. April 1933. Madras, Presid. Coll.) Lb.

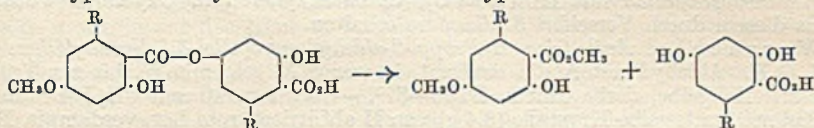
**Vincent Barry und Thomas Dillon**, *Über Darstellung und Eigenschaften der Alginsäure und über die Extraktion mariner Algen mit verschiedenen Lösungsmitteln*. (Vorl. Mitt.) Die zu früheren Unters. (vgl. C. 1934. I. 3605) benutzte Alginsäure wurde durch Extraktion von getrockneten Laminarien mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - oder  $\text{NH}_3$ -Lsg. hergestellt, u. die so erhaltenen Lsgg. der Alkalisalze waren hochviscose, schwer filtrierbare Fl. Die auch von anderen Forschern beschriebene hohe Viscosität dieser Lsgg., die als charakterist. für die Alkalialginate angesehen wurde, scheint jedoch, wie Vff. zeigen, keinem bestimmten chem. Individuum der Pflanze eigen zu sein. Denn bei aufeinanderfolgender Extraktion von *Laminaria digitata* mit h. W., dann vergälltem A., vergälltem A. +  $\text{HCl}$ , verd.  $\text{NH}_3$  u. h. verd.  $\text{NaOH}$  wurde in keinem Falle eine hochviscose Lsg. erhalten. Der erste Extrakt enthielt unter anderem das Laminarin von KYLIN (Z. physiol. Chem. 94 [1915]. 848), der  $\text{NH}_3$ -Extrakt lieferte beim Ansäuern die charakterist. gelatinöse Fällung von Alginsäure. SCHMIDT u. FOCKE (C. 1926. II. 744), wie auch NELSON u. CRETCHER (C. 1929. II. 758) stellten fest, daß in üblicher Weise hergestellte Alginsäure aus einem leichter u. einem schwerer hydrolysierbaren Anteil besteht; Vff. vermuten, daß das im wss. Extrakt suspendierte Material dem einen, die nur mit  $\text{NH}_3$  extrahierbare Substanz dem anderen Anteil entspricht. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. [N. S.] 21. 165—66. Febr. 1935. Galway, Univ. College.) SCHICKE.

**Radha Raman Agarwal und Sikhibhushan Dutt**, *Chemische Untersuchung der Wurzeln von Citrullus colocynthis Schrader*. Vorläufige Notiz vgl. C. 1935. II. 60. Um die allgemeinen Merkmale der l. Bestandteile festzustellen, wurden die Wurzeln nacheinander mit verschiedenen Lösungsmmm. extrahiert. 1. PAe.-Extrakt; 1,01%; ölig, Chlorophyll u. Wachs enthaltend. 2. Bzl.-Extrakt; 3,30%; dem vorigen ähnlich. 3. Aceton-Extrakt; 8,78%; charakterist. riechend; gab Rkk. für Kohlenhydrate, Glykosyde, Alkaloide. 4. A.-Extrakt; 12,90%; charakterist. wie die Pflanze riechend; Nd. mit Pb-Acetat u.  $\text{AgNO}_3$ ; reduzierte FEHLINGSche Lsg.; grüne Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ , Nd. mit Phosphorwolframsäure u. MAYERS Reagens. 5. W.-Extrakt; 4,10%; viel reduzierende Zucker enthaltend; gab Rkk. für Saponine, Nd. mit Pb-Acetat, violette Färbung



mit  $\alpha$ -Naphthol in Chlf. +  $H_2SO_4$ . Die Ggw. von Alkaloiden wurde bewiesen. — Für die Hauptunters. wurden die Wurzeln mit sd. A. erschöpft. Ergebnis vgl. l. c. Das  $\alpha$ -Blaterin zeigte  $[\alpha]_D^{28} = -62,3^\circ$  in Chlf. (Proc. Acad. Sci. Unit. Prov. Agra and Oudh. 4. 295—300. Febr. 1935. Allahabad, Univ.) LINDENBAUM.

**Yasuhiko Asahina und Hiroshi Akagi, Untersuchungen über Flechtenstoffe.** LII. Über die Methanolyse der Flechtendepside und die Synthese der Divarsäure. (LI. vgl. C. 1935. II. 1042.) Die enzymat. Spaltung der Flechtendepside (C. 1934. I. 869) besitzt den Nachteil, daß die Säure vom Orsellinsäuretypus als Methylester erhalten wird, bei dessen alk. Verseifung leicht  $CO_2$  abgespalten wird. Vff. haben wiederholt beobachtet, daß Depsidonringe durch w. methanol. KOH leicht gespalten werden (vgl. z. B. C. 1935. I. 1250). Dieses Verf. ist auf gewöhnliche Depside übertragbar u. besonders geeignet für solche vom Eversäuretypus, welche freie Säuren vom Orsellinsäuretypus u. Methylester vom Eveninsäuretypus liefern:

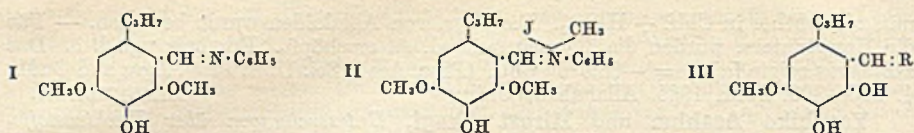


Diese Ester lassen sich ohne Gefahr verseifen. Erst durch dieses Verf. ist die *Divarsäure*, deren Äthylester SONN (C. 1931. II. 1580) synthetisiert hat, leicht zugänglich. Vff. haben die Säure vom Divarin aus synthetisiert. — Gyrophorsäure u. die Depside der  $\beta$ -Orengruppe werden wegen der Schwerlöslichkeit der Alkalisalze weniger glatt gespalten.

**Versuche.** *Divaricatsäure* mit 5%ig. methanol. KOH in H-Atmosphäre 2 Stdn. auf  $40^\circ$  erwärmt, mit W. verd., mit  $CO_2$  gesätt. u. ausgeäthert (Ä.-Lsg. A). — *Divarsäure*,  $C_{10}H_{12}O_4$ . Aus der wss. Lsg. mit Säure u. Ä., aus diesem mit Dicarbonat u. Säure (Eis-schrank); 82—85%. Aus Aceton + W. Prismen, Zers.  $179^\circ$ . In A. mit  $FeCl_3$  violett, mit Chlorkalk u. W. rötlich. — *Methylester*,  $C_{11}H_{14}O_4$ . Mit  $CH_2N_2$ . Aus Lg. Prismen, F.  $78^\circ$ . In A. mit  $FeCl_3$  gelblich, mit Chlorkalk gelbrötlich. — *Divaricatsäure*,  $C_{11}H_{14}O_4$ . Aus Ä.-Lsg. A isolierten öligen Methylester mit w. 10%ig. KOH verseift; 92—96%. Aus verd. A. Nadeln, F.  $151^\circ$ . Vgl. SONN (l. c.). — *Methylester*,  $C_{12}H_{16}O_4$ . Ä.-Lsg. A mit Soda gewaschen u. verdampft. Dicke Fl., Kp.<sub>16</sub> 166—167°, beim Abkühlen erstarrend, F. 18—20°. In A. mit  $FeCl_3$  violett, mit Chlorkalk keine Färbung. — Spaltung der folgenden Säuren wie oben. Aus *Sekikasäure*: 85% *Divaricatsäure* (F.  $157^\circ$ ) u. 75% *Oxydivaricatsäure* (F.  $157^\circ$ ). Aus *Eversäure*: 96% *Eveninsäuremethylester* (F.  $67^\circ$ ) u. 65% *Orsellinsäure* (F.  $176^\circ$ ). Aus *Lecanorsäure*: 86% *Orsellinsäuremethylester* (F.  $139^\circ$ ) u. 70% *Orsellinsäure*. — Aus *Gyrophorsäure* mit 10%ig. methanol. KOH, 10%ig. wss. KOH u.  $CH_3OH$  bei  $40^\circ$ : 80% *Orsellinsäuremethylester* u. 72% *Orsellinsäure*. — Aus *Barbatinsäure* mit 10%ig. methanol. NaOH,  $CH_3OH$  u. W.: 76% *Rhizoninsäuremethylester* (F.  $94^\circ$ ) u. 57%  $\beta$ -Orcincarbonsäure (F.  $183^\circ$ ). — Aus *Obtusatsäure* mit 20%ig. methanol. KOH: 44% *Rhizoninsäuremethylester* u. 51% *Orsellinsäure*. — (Mit T. Wake.) Synthese der *Divarsäure*: Divarin in Ä. mit  $Zn(CN)_2$  u. HCl-Gas in *Divarinaldehyd* u. diesen (roh) mit  $Cl \cdot CO_2CH_3$  u. n. NaOH in sein *Dicarbomethoxyderiv.* übergeführt; letzteres in Aceton bei  $40^\circ$  mit  $KMnO_4$  zu *Dicarbomethoxydivarsäure* oxydiert u. diese mit k. n. Lauge verseift. Aus verd. A., dann verd. Aceton Nadeln, F.  $179^\circ$ . (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1130—32. 12/6. 1935.) LB.

**Yasuhiko Asahina und Masaiti Yasue, Untersuchungen über Flechtenstoffe.** LIII. Synthese der *Oxydivaricatsäure* und der *Sekikasäure*. (LII. vgl. vorst. Ref.) Um die *Sekikasäure* analog ihrem Dimethyläthermethylester (C. 1935. I. 1722) zu synthetisieren, mußte man zuvor den *Oxydivaricatsinaldehyd* (III, R = O) darstellen. Man ließ daher auf das Anil I des l. c. beschriebenen Aldehyds entsprechend der Rk. von FREUND u. BECKER (Ber. dtsh. chem. Ges. 36 [1903]. 1537)  $CH_3J$  einwirken. Bei längerem Erwärmen fielen reichlich gelbe Krystalle aus, u. aus dem roten Filtrat wurden wenig rote Krystalle isoliert. Letztere wurden durch HCl in III (R = O) u. Anilin (nicht Methylanilin, wie eigentlich zu erwarten) gespalten u. auch aus diesen Spaltstücken zurückgebildet u. waren demnach III (R =  $N \cdot C_6H_5$ ). Erstere wurden durch HCl in den Ausgangsaldehyd u. Methylanilin gespalten u. waren H. Wird nun die gelbe Lsg. des I in  $CH_3J$  mit einer Spur Anilinhydrojodid versetzt, so färbt sie sich sofort rot, woraus folgt, daß HJ das  $CH_3$ -absplattendes Agens ist. Als daraufhin I mit festem Anilinhydrojodid erwärmt wurde, entstand III (R =  $N \cdot C_6H_5$ ) fast quantitativ. Auch II wird durch Erwärmen mit Anilin in III (R =  $N \cdot C_6H_5$ ) umgewandelt; wahr-





scheinlich setzt sich das in II gebundene  $\text{CH}_3\text{J}$  mit dem Anilin zu Methylanilinhydrojodid um, u. der HJ des letzteren wirkt dann  $\text{CH}_3$ -abspaltend. — Oxydiert man das

Carbäthoxyderiv. des III ( $\text{R} = \text{O}$ ) zur Säure u. verseift, so erhält man *Oxydivaricatisäure*, ident. mit dem Spaltprod. der Sekikasäure. Durch Kuppeln des Carbäthoxydivaricatsäurechlorids mit III ( $\text{R} = \text{O}$ ), Carbäthoxylieren u. Oxydieren wurde IV u. aus diesem durch Verseifen *Sekikasäure* erhalten.

Versuche. Anil des 1-Propyl-2-aldehydopyrogallol-3,5-dimethyläthers (I),  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ . Aldehyd mit Anilin erwärmt, in wenig A. gel., mit W. bis zur Trübung versetzt. Hellgelbe, derbe Tafeln, F. 86—87°. — 5 g I u. 10 ccm  $\text{CH}_3\text{J}$  4 Stdn. auf W.-Bad erwärmt, gelbe Krystalle (3,4 g) von II abfiltriert, rote Lsg. verdampft, Rückstand mit h. Bzl. extrahiert, wobei weitere Mengen II zurückblieben; aus der Bzl.-Lsg. 1 g III ( $\text{R} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ). — Anil des 1-Propyl-2-aldehydopyrogallol-5-methyläthers (III,  $\text{R} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ , aus Bzl. rote Blättchen, F. 135—136°. Bessere Darst. durch Erwärmen von I mit Anilinhydrojodid ( $\frac{1}{3}$  Mol. genügt) auf W.-Bad bis zum Erstarren u. Ausziehen mit h. A. — 1-Propyl-2-aldehydopyrogallol-5-methyläther (*Oxydivaricinaldehyd*) (III,  $\text{R} = \text{O}$ ),  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Durch Schütteln des vorigen mit verd. HCl. Aus Bzl. hellgelbe Täfelchen, F. 98°. In A. mit  $\text{FeCl}_3$  schwarzgrün, mit Chlorkalk vorübergehend grünlich. — I-Jodmethylat (II),  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{NJ}$ , F. 163 bis 165° (Zers.), l. in W., A., Aceton (gelb), fast unl. in Bzl., Bzn. Wss. Lsg. gibt mit  $\text{AgNO}_3$  gelben Nd. u. trübt sich beim Erhitzen unter Entfärbung. — 1-Propyl-2-aldehydo-3,4-dicarbäthoxypropyrogallol-5-methyläther,  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_8$ . III ( $\text{R} = \text{O}$ ) in Pyridin gel., bei —15°  $\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  eingetropft, nach  $\frac{1}{2}$ -std. Stehen bei Raumtemp. in eiskalte 2-n. HCl gegossen u. ausgeäthert, Ä.-Rückstand mit wenig A. verrührt u. abgesaugt. Aus Bzl. krystallin, F. 67—68°. — Dicarbäthoxyoxydivaricatisäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$ . Aus vorigem in Aceton mit wss.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. bei 40—50°; Aceton im Vakuum entfernt u.  $\text{SO}_2$ -Lsg. zugesetzt. Aus Bzl. krystallin, F. 128—129°, bei 80° wasserfrei, dann F. 124—125°. — Oxydivaricatisäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Aus vorigem in n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  bei 20°; nach 2 Stdn. mit Säure gefällt. Aus verd. A. Nadeln, F. 163—164°. In A. mit  $\text{FeCl}_3$  dunkelgrün, mit Chlorkalk ultramarinblau. — Carbäthoxydivaricatisäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_8$ . Aus Divaricatisäure u.  $\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  wie oben. Aus Bzl. + PAe. Blättchen, F. 101°. — Chlorid. Mit  $\text{SOCl}_2$  (W.-Bad); wiederholt mit Ä. im Vakuum verdampft. Sirupös. — Dicarbäthoxysekikaaldehyd,  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$ . III ( $\text{R} = \text{O}$ ) u. voriges in Pyridin 1 Tag stehen gelassen, in eiskalte 2-n. HCl gegossen, ausgeäthert, mit Dicarbonat gewaschen, Ä.-Rückstand in Pyridin wie oben mit  $\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  umgesetzt. Aus Bzl. + PAe. krystallin, F. 136—137°. — Dicarbäthoxysekikasäure (IV),  $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{12} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Aus vorigem mit  $\text{KMnO}_4$  wie oben. Aus Chlf. + PAe. Nadeln, F. 147—148° (Zers.); keine F.-Depression mit dem Deriv. der natürlichen Säure. — Sekikasäure,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$ . Aus vorigem mit n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  in H.-Atmosphäre wie oben. Aus Bzl. Nadeln, F. 143—144°; keine F.-Depression mit dem Naturprod. (Ber. dtsch. chem. Ges. 68. 1133—37. 12/6. 1935. Tokyo, Univ.) LB.

René Audubert, Propriétés électrochimiques des protéines. Paris: Hermann 1935. (53 S.) 8°. 12 fr.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

R. Raff und E. Abrahamczik, Über die Einwirkung von Allylamin und Novalgin auf präparierte tierische Membranen (Goldschlägerhäutchen). Allylamin u. Allylformiat erhöhen stark die W.-Durchlässigkeit der Membranen. Novalginbehandlung hemmt die durch das Amin verursachte Schädigung. In manchen Fällen führt die Novalginbehandlung sogar zur „Ausheilung“. (Z. ges. exp. Med. 95. 691—702. 20/2. 1935. Wien, I. Chem. Inst. d. Univ.) MAHN.



**Otto Schürch und Alfred Winterstein**, *Experimentelle Untersuchungen zur Frage Tabak und Krebs*. Bei der chem. Unters. des Tabakteeres wurden keine polycycl. aromat. KW-stoffe gefunden; die im Steinkohlenteer enthaltenen krebserzeugenden KW-stoffe fehlen hier. Der Tabakteer wurde durch Verrauchen der Zigarren in einer besonderen Apparatur (vgl. Original) u. Auffangen in Watte, die dann extrahiert wurde, gewonnen. 1000 Zigarren = 6 kg Tabak lieferten 200 g Teer (= 3,3%). Nicotin wurde zu 9% des Gesamtteeres isoliert; zu über 5% wurde ein aliphat. KW-stoff  $C_{31}H_{64}$ , das Hentriacontan vom F. 66°, gefunden. Ein höheres aliphat. Keton (F. 79°) ist vielleicht Dipalmitylketon. In geringerer Menge wurde die Anwesenheit eines Phytosterins vom F. 135° festgestellt. Der charakterist. Geruchsstoff des Tabakrauches, etwa 2% des Gesamtteeres, sd. unter 1 mm Druck bei 50–55°; Zus.  $C_{10}H_{14}O$  oder ähnlich, ist vielleicht ein Furanabkömmling. Er enthält oxyd. gebundenen Sauerstoff u. nimmt bei der katalyt. Hydrierung 2 Mole Wasserstoff auf; bei der Oxydation mit Chromsäure liefert er 1 Mol Essigsäure. Der Geruch geht bei der katalyt. Hydrierung verloren. Der Tabakteer wurde auf der Haut u. Schleimhaut von Mäusen u. Kaninchen auf seine carcinogene Wrkg. geprüft. Im Pinselvers. erzeugte er allein u. in Verb. mit mechan. u. therm. Schädigung kein Carcinom. Der Tabakteer wurde in verschiedenen sd. Fraktionen zerlegt; keine derselben hat eine krebserzeugende Wrkg. Bei Kaninchen, die durch cholesterinreiche Nahrung u. Pinselung mit Steinkohlenteer „allgemein“ geschädigt sind, gelang es, mit Tabakteer Teerwarzen u. Carcinom zu erzeugen. Vff. nehmen in Übereinstimmung mit anderen Autoren an, daß der Tabakteer nur bei bestehender Disposition eine Gelegenheitsursache für die Krebsentstehung ist. (Z. Krebsforsch. 42. 76–92. 8/5. 1935. Zürich, Chirurg. Univ.-Klinik u. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. medizin. Forschung, Inst. f. Chemie.) WESTPHAL.

**A. Rakow**, *Über die Alkalireserve des Blutes bei den Tumorkranken*. (Z. Krebsforsch. 41. 38–43. 1934. Leningrad, Onkolog. Inst.) PFLÜCKE.

**A. H. Roffo**, *Der Cholesteringehalt der Milz im Verhältnis zum Tumorstadium*. (Z. Krebsforsch. 41. 44–46. 1934. Buenos Aires, Univ.-Inst. f. Krebsf.) PFLÜCKE.

**A.-P. Dustin**, *Beitrag zum Studium der Wirkung karyoklastischer Gifte auf tierische Tumoren*. II. *Wirkung von Colchicin auf das transplantable Mäusesarkom* (CROCKER-Typ). (I. vgl. C. 1934. I. 2452.) Subcutane Einspritzung von 0,025 mg Colchicin bewirkt bei der Maus eine Vermehrung der Kernteilungen in Leber, Darm u. Tumorgewebe („karyoklast. Wrkg.“). (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [5] 14. 487–502. 1934.) KREBS.

**Berta Ottenstein und Stefan v. Pastinszky**, *Therapeutische Versuche mit Fermenten bei experimentellen Rattenimpftumoren*. Vff. untersuchten den Einfluß des diastat. Ferments auf das Wachstum experimenteller Rattenimpftumoren (sog. EHR- LICH-PUTNOKYScher Geschwulststamm). Zuführung der Diastase durch subcutane oder intratumorale Injektion wurde trotz günstiger Wrkg. aufgegeben, da hierbei häufig schockähnliche Erscheinungen auftraten. Percutane Einverleibung verschieden zusammengesetzter Diastasepräparate hatte deutlich antiblast. Wrkg.; durch Unters. des Zucker- u. Diastasegeh. im Tumorgewebe konnte die Resorption nachgewiesen werden. Besser wirkte noch die subcutane u. intratumorale Anwendung von Fermentgemischen (Pankreas), besonders nach Zusatz verschiedener Oxydationsmittel als Ferment-aktivatoren, sowie Traubenzucker, Brenztraubensäure, Glutathion, Benzoylsuperoxyd oder Methylenblau. Diese Injektionen bewirkten Ulcerationen der Tumoren u. schließlich Abheilung. Mit einer Lsg. aus Traubenzucker, Methylenblau u. Takadiastase wurde die Abheilung der Tumoren ebenfalls beschleunigt. Gegenüber den Kontrollen, die 14–20 Tage nach der Überimpfung starben, blieben die behandelten Tiere am Leben. (Z. Krebsforsch. 42. 1–8. 8/5. 1935. Budapest, Hautklinik d. Kgl. Ungar. PAZMANY-PETER-Univ.) WESTPHAL.

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

**Hans v. Euler und Gunnar Günther**, *Zur Kenntnis der Temperaturstabilität und der Bildung der Co-Zymase*. Vff. verglichen die therm. Inaktivierung dreier Co-Zymasen (I aus Pferdemuskel, ACo 40 000; II aus Hefe, ACo 90 000; III aus Erbsenmehl, ACo 10 000). Die Inaktivierungskurven (Abhängigkeit vom pH) für I u. II zeigen nur geringe Unterschiede, III weicht etwas stärker ab. Bei Annahme einer vitazym- bzw. hormozym-artigen Natur der Co-Zymase (Bindung an einen Eiweißkörper) möchten Vff. die Möglichkeit, daß Co-Zymasen verschiedener Herkunft an verschiedene Körper gebunden sind, nicht ganz von der Hand weisen, wenn nicht kleine Mengen von Begleitstoffen



die Stabilität wesentlich beeinflussen. — Auf den Co-Zymasegeh. der Rattenmuskulatur waren Fütterung mit Kreatin (im Hinblick auf Zusammenhänge Co-Zymase — Kreatinphosphorsäure untersucht), ferner A-Avitaminose u. A-Hypervitaminose ohne Einfluß. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B 11. Nr. 50. 6 Seiten. 2/3. 1935. Stockholm, Univ.) WILLSTAEDT.

**Oskar Holmbergh**, *Über die Adsorption von  $\alpha$ -Amylase aus Malz an Calciumphosphat*. Enzymmaterial: feingemahlenes Grünmalz mit W. extrahiert, im Extrakt 0,4 g  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$  pro 100 cem lösen, A. bis zu Konz. von 15% zusetzen; dann abwechselnde Zusätze von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u. A. bis  $\text{pH} = 7,4$  u. A.-Konz. von 45% erreicht ist. Das Enzym verbleibt im Filtrat (Lsg. I). (Niedrige Temp. ist für die Reinigungsoperationen hier nicht förderlich, Zimmertemp. geeignet.) Weitere Reinigung kann nun durch Fällung mit Al-Subacetat u. A. ( $\text{pH} = 6$ ) erzielt werden. (Nd. in W. wieder auflösen.) An Stärke wird  $\alpha$ -Amylase aus Lsg. I bei  $+2^\circ$  erheblich stärker adsorbiert, als bei Zimmertemp. — Rohauszüge aus Darmmalz lassen sich durch Fällung mit Tannin reinigen. Aus dem Nd. werden durch 82%ig. A. inaktive Bestandteile herausgelöst. Der Rückstand wird in W., soweit möglich, gel. — Zur Adsorption an  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  wird aus Lsg. I das Enzym durch A. (80%) gefällt, in W. wieder gel. u. bei  $\text{pH} = 5,7$  adsorbiert (im Interesse selektiver Adsorption nicht mehr als 70–80% der  $\alpha$ -Amylase adsorbieren!) Adsorbat mit 0,0005-n.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  waschen. Mit 0,1-n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  eluieren ( $\text{pH}$  nicht  $> 8$ ) oder bei saurer Rk. mit Na-Tartrat u. Weinsäure. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A. 11. Nr. 20. 12 Seiten. 4/3. 1935. Stockholm, Univ.) WILLSTAEDT.

**R. Ammon**, *Die Cholinesterase*. Zusammenfassung der Kenntnisse über das die Spaltung von Acetylcholin katalysierende Enzym Cholinesterase. (Ergebn. Enzymforschg. 4. 102–10. 1935. Berlin.) HESSE.

**Leon C. Chesley**, *Die Konzentrationen von Proteasen, Amylase und Lipase bei einigen Seefischen*. Gallen- u. Pankreasamylase von Seefischen besitzen bei  $\text{pH} = 7,2$  ein Optimum (Temp. 35°, NaCl-Geh. 0,05-molar, Phosphatpuffergeh. 0,05-molar, Einw.-Dauer 30 Min.). Der NaCl-Geh., der zur Aktivierung der Amylase nötig ist, liegt bei Seefischamylase höher als bei Säugetieramylase. Der Grad der Verdauungswirkg. geht der Enzymkonz. parallel. Die Menge an Verdauungsenzymen (besonders beim *Trypsingeh.* zu beobachten), die ein Fisch besitzt, ist der Aktivität des Fisches parallel. So besitzt *Scomber scombrus* L., der aktivste der untersuchten Fische, den höchsten, *Opsanus tau* L., der inaktivste Fisch, den niedrigsten Enzymgeh. Fische (*Brevoörtin tyrannus*, *Priorotus carolinus*) mit Fettstoffwechsel weisen nur einen geringen Lipasegeh. auf. (Biol. Bull. 66. 133–44. 1934. Durham, N. C., Dep. Zoology, Duke Univ. and Woods Hole, Mass., U. S. Bureau Fisheries.) MAHN.

**Suemi Matsumura**, *Über Katalase in der Körperflüssigkeit der Seidenraupe*. Die Wirksamkeit der Katalase der Seidenraupen, die bei Männchen stärker ist als bei Weibchen erreicht ein Maximum nach der 4. Häutung. Japan. Rassen zeigen eine stärkere Wirksamkeit als europäische Rassen. Irgendeine Beziehung zwischen Blutfarbstoff u. Katalase konnte nicht gefunden werden. (Bull. Sericult. Silk-Ind. 7. Nr. 3. 5. April 1935. Nagano, Japan, Sericult. Experiment. Stat. [Nach engl. Ausz. ref.]) HESSE.

**P. Laurent-Gérard und H. Simonnet**, *Über das Vorkommen von spezifischen Abwehrfermenten im Organismus und ihre Bestimmung mittels der interferometrischen Methode*. Vff. kommen zu dem Schluß, daß man eine genügend genaue Methode zum Nachweis von Abwehrfermenten nicht besitzt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 118. 1171–75. 1935.) HESSE.

**Margaret Hotchkiss**, *Über die Spezifität von Hexosidasen. Ein Vergleich der Aktivität von Escherichia coli und Escherichia communior*. Verss. mit Fermentpräparaten aus 2 verwandten Bakterien species, E. coli u. E. communior, die beide bei  $\text{pH} = 7$  bis 7,6 gewachsen u. dann mit Toluol behandelt waren, lieferten weitere Beweise für die Spezifität von Invertase u. Maltase. In 7 Präparaten von E. coli, die alle Maltase-wirksamkeit zeigten, war Invertase nicht nachweisbar. Invertase allein wurde festgestellt in 5 Präparaten von E. communior, während Maltase allein in 6 anderen Präparaten des gleichen Organismus nachgewiesen werden konnte. 5 Präparate von E. communior enthielten beide Enzyme. — Es war schwierig, Toluol u. die Zellen so gut zu mischen, daß der Tod aller lebenden Zellen sicher war. Suspensionen, die lebensfähige Zellen enthielten, reagierten mit Substanzen, die von lebenden Zellen angegriffen wurden. Auch Trockenzubereitungen boten keine Sicherheit gegen das Vorhandensein einiger lebensfähigen Zellen. — Starke Invertasewirkg. wurde festgestellt nach einer



Inkubationszeit von 1—10 Min., *Maltase* wrkg. nach 1-std. Inkubation. Suspensionen mit viel lebenden Zellen (mit Toluol behandelt) reagierten innerhalb 1 Stde.; toluol-behandelte Suspensionen mit nur wenig lebensfähigen Zellen erforderten eine Inkubation von wenigstens 12 Stdn., bevor beide Enzyme nachweisbar waren. (J. Bacteriol. 29. 391—98. April 1935. Department of Bacteriology, Clinical Pathology and Public Health, New York, Homeopathic Medical College and Flower Hospital.) KOBEL.

**Werner Schuchardt**, *Über Spaltung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glycerophosphaten durch frische Hefe und gelöstes Hefenferment*. Vff. kann die Aussagen von SCHÄFFNER u. BAUER (C. 1935. I. 3148), wonach in der Hefe fast ausschließlich  $\alpha$ -Glycerophosphatase vorkomme u. die  $\beta$ -Verb. kaum angegriffen werde, nicht bestätigen. Bei einem  $p_H$  sowohl von 4 als auch von 6 zerlegt die Gesamtheife beide Isomeren u. sogar die  $\beta$ -Verb. stärker als die  $\alpha$ -Verb. Von Trockenhefe wird bei  $p_H = 4$  die  $\beta$ -Verb., bei  $p_H = 6$  die  $\alpha$ -Verb. leichter hydrolysiert. Mit Hefenmacerationssaft u. mit Glycerinextrakten aus Bierhefe wurde die  $\alpha$ -Verb. 2—4-mal rascher als die  $\beta$ -Verb. zerlegt. Bierhefe enthält somit Phosphatase, die sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Glycerophosphate hydrolysiert. (Biochem. Z. 278. 164—72. 18/5. 1935.) BREDERECK.

**Arao Itano und Akira Matsuura**, *Studien über die Knöllchenbakterien von Astragalus sinicus (Genge)*. III. *Vergärung von Kohlenhydraten unter besonderer Berücksichtigung der Kohlenstoff- und Stickstoffquelle*. Unters. der Säurevergärung von 11 Kohlenhydraten u. Mannit durch 3 verschiedene Knöllchenbakterien (Genge). Nach ihrer Eignung für die Gärung ließen sich die verschiedenen Substrate folgendermaßen einordnen: gut geeignet: *Arabinose*, *Xylose*, *Glucose*, *Galactose*, *Mannose*, wenig geeignet: *Fructose*, *Rohrzucker*, *Mannit*, noch weniger geeignet: *Lactose*, *Maltose*; ungeeignet: *Raffinose*, *Dextrin*. Bzgl. ihrer Eignung für das Bakterienwachstum besteht die etwas andere Reihenfolge: gut: *Glucose*, *Mannit*, *Rohrzucker*, *Xylose*, *Mannose*, *Fructose*; weniger gut: *Arabinose*, *Galactose*; ungeeignet: *Lactose*, *Maltose*, *Raffinose*, *Dextrin*. N-Versorgung ist für das Wachstum nicht notwendig, wohl aber für die Säuregärung. N-Quellen für die Säuregärung sind  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4Cl$ , Pepton,  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ , am besten geeignet sind  $(NH_4)_2SO_4$  u.  $KNO_3$ . Die Gärung ist von Anfang an kräftig, doch werden genügende Ausbeuten erst nach wenigstens 2 Wochen erhalten. Die Fähigkeit zur Kohlenhydratvergärung liefert wertvolle Informationen bzgl. der speziellen Eig. der Knöllchenbakterien, doch ist noch zu untersuchen, ob eine Klassifizierung auf dieser Grundlage möglich ist. — In N-freiem Medium wuchsen die Bakterien einigermaßen gut; obgleich die nichtsymbiot. N-Fixierung dabei nicht bestimmt wurde, ist doch anzunehmen, daß der für den Aufbau des N-reichen Zellmaterials notwendige N aus dieser Quelle stammt. (Ber. Ohara-Inst. landwirtsch. Forsch. 6. 341—69. 1934. [Orig.: engl.] KOBEL.

**Wolfgang Langenbeck**, *Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten*. Berlin: J. Springer 1935. (V, 112 S.) gr. 8°. M. 7.50.

#### E. Pflanzenchemie und -physiologie.

**William Seifriz und Marie Zetzmann**, *Ein Schleimpilzpigment als Säure-indicator*. Das gelbe Pigment des Schleimpilzes *Physarum polycephalum* ist ein Säure-Alkaliindicator mit roter Farbe von tiefem rot-orange bis gelb-grün zwischen den Grenzen  $p_H = 1$  bis  $p_H = 8$ . Das gelbe Pigment gehört möglicherweise zu der Klasse der Atmungsfermente, die als Flavone, Lyochrome oder Flavine bekannt sind. (Protoplasma 23. 175—79. April 1935.) BAERTICH.

\* **H. Erlenmeyer und M. Geiger-Huber**, *Notiz über die durch einen Brandpilz verursachte Geschlechtsumstimmung bei Melandrium album*. Vff. berichten über eine Geschlechtsumstimmung bei der diocischen (getrenntgeschlechtlichen) *Melandrium album* Garcke, deren weibliche Pflanze unter dem Einfluß eines Pilzes (*Ustilago violacea*) eine vollständige männliche Blüte mit Staubgefäßen u. Antheren entwickelt. Das Mycel des Pilzes wächst zwischen den Zellen der Pflanze, so daß die Beeinflussung wohl durch ein Hormon (vielleicht männliches Sexualhormon) erfolgt. Zur Klärung dieser Frage züchteten Vff. eine Reinkultur des Pilzes in Bierwürze u. untersuchten 1. eine unveränderte dreiwöchige Kulturfl. u. 2. (da Hormone oft in gebundener Form vorliegen) den Ä.-Extrakt einer mit HCl behandelten Kulturflüssigkeit. Die von TSCHOPP mittels Hahnenkammtestes ausgeführte biolog. Prüfung war für beide Proben negativ. Der Einfluß des Pilzes auf *Melandrium album* Garcke beruht vielleicht auf Hormonen, die durch den Hahnenkammtest nicht erfaßt werden oder auf einer



Umformung des vorhandenen weiblichen Sexualhormons. (Helv. chim. Acta 18. 921 bis 923. 1/7. 1935. Basel, Anst. f. anorgan. Chem. u. botan. Anst.) VETTER.

L. Zechmeister, T. Béres und E. Ujhelyi, *Zur Pigmentierung der reifenden Kürbisblüte (Cucurbita pepo)*. Die im pflanzlichen Gewebe während des Reife- bzw. Vergilbungsvorganges stattfindende Biosynthese, Verwandlung, Akkumulation u. das schließliche Verschwinden von Polyenpigment studieren Vff. an den Blütenblättern der Kürbisblüte, die im Herbst ihr Chlorophyll verlieren unter gleichzeitigem Auftreten eines lebhaften Farbtons, der offenbar nicht vom n. Blattgelb herrührt; der Umschlag setzt am oberen, offenen Teil des Blütenkelches ein u. erfährt dann allmählich die unteren Bezirke. Die Blütenblätter wurden, als sie etwa zu  $\frac{1}{3}$  noch grün waren, entlang der Farbgrünze durchschnitten, u. das getrennte Material chromatograph., zum Teil auch präparativ verarbeitet. Es zeigte sich, daß Hand in Hand mit dem Farbumschlag mehr Carotin u. die 3-fache Menge an *Polyenalkoholen* gebildet wird; auch das relative Gewichtsverhältnis der einzelnen Xanthophylle ist stark verschoben: *Lutein* geht zurück, hingegen erscheint sehr viel *Zeaxanthin*. Der herbstliche Mehrgelb. an Polyen in der reifenden Cucurbitablüte wird zweifellos aus einer farblosen Vorstufe erzeugt; inwieweit Spaltprodd. des verschwundenen Xanthophylls an diesem Vorgang teilnehmen, ist zweifelhaft, es könnte jedoch aus diesem nur ein Teil des während der Biosynthese auftretenden Materialbedarfs gedeckt werden. Zur Darst. von Kryptoxanthin sind die vergilbten Blütenblatteile prakt. brauchbar; die Ausbeute ist zwar schlechter als die mit Physaliskelchen erzielte, doch wird der Ertrag aus gelbem Mais mehrfach übertroffen.

Versuche. Drogenmehl von vergilbten Blütenblättern männlicher Blüten mit Ä. erschöpfend extrahiert u. Auszug mit  $\frac{1}{10}$  Vol. konz. methanol. KOH verseift (N<sub>2</sub>). Beim Einengen des alkalifrei gewaschenen u. getrockneten Extraktes Farbstoffkrystalle, mit viel Farblosem vermengt. Klebrigen Trockenrückstand zwischen 95%ig. Holzgeist u. Bzn. (+ wenig Bzl.) entmischt u. der Unterschicht die Carotinoide mit Ä. entzogen. Trockenrückstand des letzteren mit CS<sub>2</sub> aufgenommen u. auf CaCO<sub>3</sub> chromatographiert. Von den sich bildenden 6 Farbscheiben lieferten die ersten 3 keine krystall. Prodd., aus der 4. wurde Zeaxanthin, aus der 5. Lutein u. aus der 6., die beim Nachwaschen durch die Säule ging, Kryptoxanthin isoliert. — *Zeaxanthin*, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>, nach Elution mit alkoholhaltigem Ä. u. 3-maliger Wiederholung der Absorptionsanalyse Nadeln aus CS<sub>2</sub> + PAe., F. 199° (korr.); Extinktionsmaxima in CS<sub>2</sub>: 519 u. 482 mμ. — *Lutein (Xanthophyll)*, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>, wie voriges eluiert u. Chromatographie 1-mal wiederholt, F. 192° (korr.); Extinktionsmaxima in CS<sub>2</sub>: 508 u. 476 mμ. — *Kryptoxanthin*, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O, durch die Säule gesickerte Farbstofflg. verdampft, mit Bzn. aufgenommen u. auf CaCO<sub>3</sub> chromatographiert, wobei das Polyen stärker fixiert wurde, u. Carotin beim Nachwaschen mit viel Bzn. die Säule verließ. Nach Elution u. Wiederholung des Vers. flache, viereckige Prismen aus Bzl.-Methanol, F. 168—169° (korr.); Extinktionsmaxima in CS<sub>2</sub>: 518 u. 482 mμ. Aufteilung eines künstlich bereiteten Gemisches mit Kryptoxanthin anderer Herkunft gelang chromatograph. nicht. (Ber. dtsch. chem. Ges. 68. 1321—23. 10/7. 1935. Pest, Univ.) SCHICKE.

Fiorenzo Ferrucci, Lo stato attuale delle teorie sulla fotosintesi clorofilliana. Livorno: E. Pozzolini 1935. (15 S.) 4°.

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

H. Philipp, *Über die Struktur von Zahnstein (Calculus dentalis supragingivalis)*. Es wurden Pulveraufnahmen nach DEBYE-SCHERRER (Cu K<sub>α</sub>-Strahlung) von verschiedenen Apatiten u. Brushiten einerseits u. von Zahnstein andererseits hergestellt u. durch Vergleich dieser Aufnahmen festgestellt, daß das im Zahnstein vorhandene Phosphatmineral in die Apatitgruppe gehört. (Von Metabrushit konnte keine Vergleichsaufnahme gemacht werden, doch dürfte sein Diagramm sehr ähnlich dem von Brushit sein.) Durch Erhitzen des Zahnsteins auf 600 bzw. 950° u. anschließende Röntgenaufnahme ließ sich zeigen, daß es sich um einen Hydroxylapatit handelt. Die chem. Zus. entspricht nach der chem. Analyse ungefähr der eines Tricalciumphosphates, da bei der Bldg. von Zahnstein aus dem Speichel Abscheidung von Hydroxylapatit u. gleichzeitige Adsorption von Phosphat stattfindet. Das Röntgendiagramm von n. Zahnstein hat daher Apatitcharakter, durch Erhitzen auf höhere Temp. findet jedoch Umwandlung in β-Tricalciumphosphat statt. — Im Zahnstein sind ferner noch ganz geringe Mengen CO<sub>2</sub> enthalten, von dem nicht sicher ist, ob es an Ca gebunden



ist, da seine Menge für opt.-krystallograph. oder röntgenograph. Nachweis zu gering ist. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **233**. 209—14. 7/6. 1935. Wien, I. Chem. Univ.-Lab.)

SKALIKS.

Émile Pillet, *Orientierung und Pyroelektrizität von Krystallen aus Ammonium-Magnesiumphosphaten in den steinigen Konkretionen der Nieren und der Harnblase*. Dünnschliffe von Steinen, die ganz oder teilweise (Kern aus Harnsäure oder Oxalsäure) aus  $Mg-NH_4$ -Phosphaten bestanden, wurden unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Neben einigen kristallograph. Einzelheiten (vgl. Original!) wurde gefunden, daß die rhomb., zweiachsigen Krystalle zum größten Teil als Kranz von radial gerichteten Individuen um einen Kern aus Harnsäure liegen. Im Gegensatz zu allen anderen Harn- oder Gallenkrystallen sind die hier untersuchten Phosphate nur schwach doppelbrechend. Die Krystalle sind stark pyroelektr.: die pyroelektr. Konstante hat dieselbe Größenordnung wie bei Turmalin. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **200**. 1365 bis 1367. 8/4. 1935.)

SKALIKS.

P. Karrer und U. Solmssen, *Über das Vorkommen von Carotinoiden bei einigen Meerestieren*. Vff. berichten kurz über den Carotinoidgehalt einiger in Neapel gefangener Meerestiere. — *Coelenteraten*: Aus *Axinella crista-galli* (roter Schwamm) wurde Astacin kristallisiert gewonnen. *Suberites domuncula* (roter Schwamm) enthält nach Lage des Absorptionsmaximums ebenfalls Astacin. Die Koralle *Astroides calycularis* ist carotinoidfrei, während *Actinia equina* eine dreibändige Absorptionskurve (analog den Befunden von LEDERER) aufweist. — *Mollusken*: In *Cardium tuberculatum* (Muschel) ist auf Grund der Banden Xanthophyll oder ein ähnliches Phytoxanthin vorhanden. *Pecten jacobaeus* (Muschel) enthält das von LEDERER in *Pecten maximus* entdeckte Pectenoxanthin. In *Pleurobranchus* sp. ist ein Carotinoid, das ein dem Astacin naheliegendes Band enthält. — *Echinodermen*: Aus *Echinaster sepositus* wurde kryst. Astacin gewonnen; *Antedon rosacea* ist carotinoidarm. — *Tunicaten*: Nach LEDERER enthält *Cynthia papillosa* Cynthiaxanthin, was Vff. aber wegen Materialmangel nicht exakt bestätigen können. — Viele der Rohextrakte, die Astacin enthalten, besitzen Absorptionsmaxima, die 10—15  $m\mu$  kurzwelliger sind als die des reinen Astacins. Diese Verschiebung ist entweder durch Beimengungen verursacht oder beruht auf geometr. Isomerie (ähnlich wie cis-Bixin u. trans-Bixin), wobei die Rohextrakte ein Astacin enthalten, das sich bei der folgenden Alkalieinw. in das Isomere umlagert. (Helv. chim. Acta **18**. 915—21. 1/7. 1935. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.)

VETTER.

Janet Henderson Blackwood, *Die Aufnahme von zur Milchbildung benötigten Stoffen durch die Brustdrüse*. VI. *Die Beziehung des Phosphors zum Fettstoffwechsel der Lactation*. (V. vgl. C. 1933. II. 1538.) Bei lactierenden u. nichtlactierenden Kühen wurde im Blut der Jugularis, der Radialis u. der Brustdrüsenvenen der anorgan., der gesamt-säurelös. P u. der Lipoid-P bestimmt, daneben noch Cholesterin u. das A.-Ä.-Lösliche. Wenn die von MAIGS entwickelte Theorie über die Bedeutung der Phosphatide für die Milchfettbildung richtig ist, so ist zu erwarten, daß der Geh. des Venenblutes der Brustdrüsen an Lipoid-P kleiner u. an anorgan. P höher ist als das Blut aus Jugularis u. Radialis. Dies ist in der Tat beim Lipoid-P der Fall, aber nicht nur bei lactierenden Tieren, sondern auch bei trockenstehenden, so daß diesem Unterschied eine Bedeutung für die Milchfettbildung nicht zukommen kann. Darüber hinaus zeigt sich sogar, daß bei lactierenden Tieren der Geh. des arteriellen Blutes an anorgan. P höher liegt als beim Venenblut der Mamma. Die Verminderung des Blutes an diesem P beim Durchgang durch die Brustdrüse beträgt 0,21 mg auf 100 ccm Blut. Wenn der in früheren Arbeiten festgestellte Unterschied im Glucosegehalt des arteriellen Blutes u. des venösen Blutes der Mamma u. das Verhältnis des Zuckergehalts der Milch zu ihrem P-Geh. in Betracht gezogen wird, so stehen Glucoseverlust: P-Verlust in den beiden Blutarten im selben Verhältnis wie Zuckergehalt der Milch zu P-Geh. der Milch. Wahrscheinlich entstammt der in der Milch vorhandene P den anorgan. Phosphaten des Blutes. — Was die Milchfettbildung anlangt, so kann nur gesagt werden, daß die Lactation einen hohen Geh. sämtlicher Blutlipide erfordert, daß aber die Rolle der einzelnen Bestandteile noch ungeklärt ist. (Biochemical J. **28**. 1346. 1934. Kirkhill, Ayr; Hannah Dairy Res. Inst.)

WADEHN.

\* E. J. Kraus, *Zur Pathogenese der Galaktorrhöe. Nebst Bemerkungen über die hormonalen Vorgänge bei der physiologischen Lactation*. Es werden 2 Fälle von Galaktorrhöe bei nulliparen Frauen, bei denen ein partieller Hyperpituitarismus, bedingt durch drüsige Hyperplasie des Vorderlappens der Hypophyse, bei darniederliegender



Funktion der Ovarien als Ursache der abnormen Milchsekretion angesehen wird. Als verantwortlich für die Hyperplasie des Vorderlappens betrachtet Vf. den in beiden Fällen vorliegenden chron. Hirndruck. Ausführliche Diskussion auf Grund der vorliegenden Literatur; Näheres vgl. im Original. (Arch. Gynäkol. **159**. 380—94. 14/6. 1935. Prag, Pathol. Inst. d. Deutschen Univ.) WESTPHAL.

**Earl T. Engle, Philip E. Smith und M. C. Shelesnyak**, *Die Rolle von Östrin und Progestin bei der experimentellen Menstruation in Hinsicht auf den vollständigen Ovulationscyclus bei Menschen und Affen*. Makaken erhielten zum proliferativen Aufbau der Uterusschleimhaut eine Serie von Injektionen des follikelstimulierenden Hormons u. während der letzten Tage dieser Injektionsserie noch mehrere Östrininjektionen. Im sofortigen Anschluß an die Beendigung dieser Injektionen setzte eine Progestinzufuhr ein. Es kam nun nicht, wie sonst nach Aufhören der Östrinzufuhr zu einer Uterusblutung, sondern es blieb diese während der Dauer der Progestinzuführung 11 u. selbst 28 Tage aus. Erst nach dem Absetzen des Progestins trat die Menstruation ein. Diese Blutung kann auch durch rechtzeitig einsetzende Östrininjektionen nicht verhindert werden. — Die nach Absetzen des Östrins aus der nur proliferativ veränderten Schleimhaut des Uterus ausbrechende Blutung ist nicht physiolog. Die eigentliche Menstruation setzt bei Mensch u. Makaken dann ein, wenn — auch bei erhöhtem Östrinspiegel — der natürliche oder künstliche Progestineinstrom versiegt. (Amer. J. Obstetrics Gynecol. **29**. 787. Juni 1935. Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Anat.) WADEHN.

**Max Struck**, *Feststellungen und Betrachtungen über die Ausscheidung des Ovarialhormons bei Sauen während der Trächtigkeit*. Vf. findet bei trächtigen Sauen in der 3. u. 4. Woche der Trächtigkeit ca. 1000—2000 M.-E. Ovarialhormon (Follikelhormon, ALLEN-DOISY-Test) im Liter Harn. Nach Beginn der 5. Trächtigkeitswoche ist das Hormon im Harn nicht mehr in nachweisbarer Menge vorhanden, um in der 11. bis 12. Woche nach dem Deckakt plötzlich wieder in Mengen von 1000 bis 2000 M.-E. pro Liter aufzutreten. Bis zur Geburtszeit fanden sich bis zu 4000 M.-E. im Liter Harn. Am Tage nach dem Wurf ist das Hormon schon nicht mehr nachweisbar, erst 14 Tage post partum ist der Test wieder positiv. Zur Erklärung wird auf Grund der vorliegenden Literatur ein Einfluß des Ovarialhormons auf die embryonale Entw. der Föten diskutiert. Das kurz vor der Geburt in großer Menge auftretende Ovarialhormon soll zum Anstoß der zu erlangenden Milchsekretion verwendet werden. Beim Füttern einer Ziege mit 500 g frischer Schweineplacenta stieg die Milchabgabe auf über das Doppelte. (Dtsch. tierärztl. Wschr. **43**. 260—63. 27/4. 1935. Gießen, Ambulator. u. Geburtshilfliche Veterinärklinik d. Univ.) WESTPHAL.

**W. Schoeller, M. Dohrn und W. Hohlweg**, *Zum Eichungsproblem des Follikelhormons und seiner Derivate*. Vff. weisen, besonders im Hinblick auf eine Veröffentlichung von LAQUEUR, nachdrücklich darauf hin, welchen Einfluß Lösungs- u. Applikationstechnik auf die Wirksamkeitsangabe eines Follikelhormonpräparates haben. Ist auch die Angabe in internationalen Einheiten (i. E.) für das Follikelhormon selbst eindeutig, so tritt bei der Auswertung anderer, gleichsinnig wirkender Präparate (Dihydrohormon usw.) die Schwierigkeit auf, daß das Verhältnis der Wirksamkeit dieser Stoffe zu der des reinen Follikelhormons je nach der Tierart, Auswertungstechnik usw. in weiten Grenzen schwankt, so daß eine absol. Wertbest. in i. E. bei anderen Oestrusstoffen als dem Follikelhormon selbst schwer möglich ist. Es ergab sich, daß 1 g Dihydrofollikelhormon (F. 174<sup>o</sup>) bei 3-maliger Injektion in ölicher Lg. innerhalb eines Tages bei der Ratte 61,5 Mill. i. E., bei der Maus 7,5 Mill. i. E. enthielt; bei 6-maliger Injektion in wss. Lg. innerhalb von 2 Tagen enthielt das g bei der Ratte 66,4 Mill. i. E., bei der Maus dagegen 33,2 Mill. i. E. Verss. am Pavianweibchen zeigten, daß zur Erzeugung derselben Brunstrkk. vom Dihydrofollikelhormon u. seinem Benzoat nur der 5. Teil der nichthydrierten Prodd. nötig ist. Dasselbe ergab sich beim Aufbau der Proliferationsphase der Uterusschleimhaut des infantilen Kaninchens. (Klin. Wschr. **14**. 826—27. 8/6. 1935. Schering-Kahlbaum A.-G., Hauptlaboratorium.) WESTPHAL.

**W. Fleischmann und S. Kann**, *Zur Frage der Spezifität des Legeröhrentestes für Follikelhormon*. GLASER u. HAEMPEL (vgl. C. 1933. II. 3443) hatten beobachtet, daß auch ein Präparat des männlichen Hormons (*Testosan*) positiv im Legeröhrentest ist. Diese Einw. des Testosans ist seinem Geh. an weiblichem Hormon zuzuschreiben. Krystallisiertes männliches Hormon gibt den Legeröhrentest nicht. (Klin. Wschr. **14**. 644. 4/5. 1935. Wien, Univ., Physiol. Inst.) WADEHN.



**Harald Siebke**, *Männliches Sexualhormon im weiblichen Körper*. Bei gesunden Frauen wurde die Ausscheidung von männlichem u. von weiblichem Sexualhormon vor u. nach Zuführung von weiblichem Sexualhormon laufend untersucht. Die Ausscheidung des männlichen Sexualhormons blieb im Verlauf des ganzen Cyclus auffallend konstant u. wurde auch durch die künstliche Zuführung des weiblichen Hormons (bis 1500 M.-E. täglich) nicht wesentlich vermindert. Im Durchschnitt fand sich soviel männliches Sexualhormon in 180 ccm, um beim Kapaun ein Kammwachstum um 15% (bei 4-maliger Injektion) zu veranlassen. (Z. ges. Naturwiss. Naturphilos. Gesch. Naturwiss. Med. 1. 161—71. Juli 1935. Kiel, Univ., Frauenklin.) WADEHN.

**S. E. de Jongh**, *Paradoxe Wirkungen von Follikelhormon (Menformon) bei männlichen Tieren; ihre Beeinflussung durch männliches Hormon*. Ausführliche Darlegung der bereits früher geschilderten Beobachtungen (vgl. C. 1934. II. 460; DAVID, FREUD, DE JONGH, C. 1935. II. 66 u. DE JONGH, vgl. C. 1935. II. 240). Diese paradoxen Wirkg. nach Menformonzuführung bestehen, kurz zusammengefaßt, in einer Verdickung des Bindegewebes u. vor allem der glatten Muskulatur in Samenblase u. Ductus deferens, der Bldg. u. Wucherung von Pflasterepithel in bestimmten Teilen der Prostata u. der Samenblase, der Wucherung des Bindegewebsmantels um die Ampulle des Ductus deferens, wobei der Charakter dieses Gewebes sich verändert. Diese Erscheinungen treten bei der Maus im allgemeinen stärker auf als bei der Ratte. (Arch. int. Physiol. 50. 348—78. 1935. Amsterdam, Univ., Pharmacotherap. Labor.) WADEHN.

**Helene Goldhammer und Paul Loewy**, *Follikelreifungshormon im Harn von vegetativ-stigmatisierten jungen Männern mit Potenzstörungen*. Im Harn vegetativ stigmatisierter Männer fiel in 65,6% der Fälle die Hypophysenvorderlappenhormonr. I positiv aus. Bei Kontrollen fanden sich 18,8% positive Fälle. Es wurde stets auf die Anwesenheit von 400 M.-E. im Liter Harn geprüft. (Klin. Wschr. 14. 704—05. 18/5. 1935. Wien, Univ. Physiol. Inst.) WADEHN.

**Robert Donald Hoskin Heard und Arnold Detteroit Welch**, *Zur Perfusion der Nebennieren in bezug auf den Mechanismus der Adrenalininstabilisierung*. Die in der Perfusionslg. der Nebenniere vorhandene pressor. Substanz hat alle physiol. Eig. des Adrenalins, sie ist aber erheblich unempfindlicher gegenüber oxydativen Einflüssen als es Adrenalin unter gewöhnlichen Umständen zu sein pflegt. Die Stabilität des in der Perfusionslg. enthaltenen Adrenalins ist der Ggw. eines Oxydations-Reduktionssystems zuzuschreiben, dessen wichtigste Komponente Ascorbinsäure sein dürfte. Die frische Perfusionslg. verbraucht 2,6-Dichlorphenolindophenol bei Titrationsbedingungen, unter denen nur Ascorbinsäure reagiert. Erst nach vielstündigem Stehen der Perfusionslg. an der Luft sinkt der Titrationsbetrag mit 2,6-Dichlorphenolindophenol auf 0. Erst von diesem Augenblick ab fällt in der Perfusionsfl. die pressor. Aktivität u. erst jetzt beginnt die Rotfärbung oxydierten Adrenalins aufzutreten. — Die im BARCROFT-App. gemessene O<sub>2</sub>-Aufnahmekurve der Perfusionsfl. ist charakterist. für das Vorhandensein eines Oxydations-Reduktionssystems u. ist den Kurven sehr ähnlich, die mit künstlichen Gemischen Adrenalin + Ascorbinsäure (oder + Glutathion) erhalten werden. — Bei der Perfusion wird keine Substanz sezerniert, die ein negativeres Potential als Ascorbinsäure hätte, aber es enthält das Perfusat einen Wirkstoff, der die Oxydationsgeschwindigkeit der Ascorbinsäure herabsetzt. Diese Herabsetzung der Autoxydation der Ascorbinsäure ist auch bei Zusatz anderer Extrakte als der Perfusionsfl. aus Nebenniere zu beobachten. (Biochemical J. 29. 998—1008. Mai 1935. Toronto, Univ., Dep. of Biochem. and Pharmacol.) WADEHN.

**Milton B. Cohen und J. A. Rudolph**, *Untersuchung über die Beziehungen der Nebennieren zu allergischen Phänomenen. II. Der therapeutische Effekt der Reizung des Nebennierenmarkes durch Strychnin auf das Asthma*. (I. vgl. C. 1934. II. 627; vgl. auch III. C. 1935. II. 393.) Strychnindosen, die Vergiftungserscheinungen noch nicht hervorriefen, hatten auch keine Einw. auf das Asthma. (J. Allergy 6. 404—05. Mai 1935. Cleveland, Asthma and Hay Fever Clin.) WADEHN.

**O. Macchiarulo**, *Über Adrenalin- und Zuckergehalt des fetalen Blutes*. Es wird festgestellt, daß im Urin u. im Blute der Neugeborenen eine quantitativ nachweisbare Menge von Adrenalin enthalten ist, die während der ersten 8 Lebenstage im allgemeinen konstant bleibt. Eine Beziehung zwischen Adrenalin- u. Blutzuckerspiegel im Fötus ist während der ersten 8 Tage nicht feststellbar. Die Mutter zeigt wenige Tage vor u. während der Wehen eine Hyperadrenalinämie, die während der Entbindung weiter zunimmt. Tabellen s. im Original. (Arch. Gynäkol. 159. 349—54. 14/6. 1935. Genua, Frauenklinik u. Physiol. Inst. d. Univ.) WESTPHAL.



**O. Macchiarulo**, *Über den Nachweis von Adrenalin in der Amnionflüssigkeit und in den Extrakten der Amnionmembranen in verschiedenen Abschnitten der Schwangerschaft*. Weder im Tiervers. (an infantilen Meerschweinchenuteri oder an den in physiol. Lsg. aufbewahrten enukleierten Froschaugen) noch mit chem. Methoden ließ sich in wss. Amnionauszügen, Fruchtwasser u. WHARTONScher Sulze (Mensch) Adrenalin nachweisen. Nach dem 6. Schwangerschaftsmonat wurden häufig Spuren von Adrenalin beobachtet (mittlere Konz. 1:800 000). Injektion von Amnionextrakten u. Fruchtwasser bewirkte bei den Versuchstieren regelmäßig eine Erhöhung des Blutzuckerspiegels, etwa bis 130 mg-%; dies wird auf andere hormonartig wirkende Stoffe zurückgeführt. (Arch. Gynäkol. 159. 355—59. 14/6. 1935. Genua, Frauenklinik u. Physiolog. Inst. d. Univ.) WESTPHAL.

\* **Ph. Bamberger und L. Wendt**, *Über Beeinflussung diphtherischer Kreislaufschwäche durch Nebennierenrindenhormon und Vitamin C*. Bei maligner Diphtherie tritt am Ende der ersten oder zweiten Krankheitswoche eine schwere Kreislaufschwäche auf, die bisher nicht zu beeinflussen war. Bei der Obduktion wurden häufig Veränderungen der Nebenniere gefunden, beim Meerschweinchen immer. Extrakte aus Nebennierenrinde allein sind zur Heilung unwirksam, dagegen ließ sich durch kombinierte Behandlung mit Nebennierenrindenhormon u. Vitamin C eine günstige therapeut. Beeinflussung erreichen. Auch wenn der Exitus nicht verhindert werden konnte, ließ sich eine günstige Wrkg. erkennen. (Klin. Wschr. 14. 846—47. 15/6. 1935. Hamburg, Univ.-Kinderklinik.) WESTPHAL.

**C. R. Harington**, *Biochemische Grundlagen der Schilddrüsenfunktion*. II. (I. vgl. C. 1935. II. 545.) Krit. Übersicht über den Stand der Forschung, insbesondere über das BASEDOW-Problem. (Lancet 228. 1261—66. 1/6. 1935. London, Univ., Coll. Hosp., Med. School.) WADEHN.

**Josef von Boros und Gabriel Czoniczer**, *Klinische Angaben über die Wirkung der Schilddrüse auf die Blutbildung*. Bei 7 von 12 beobachteten Myxödematösen wurde schwere Anämie makrocytären Charakters festgestellt. Das Blutbild ist der perniziösen Anämie ähnlich, es zeigt aber keine Ovalocytose u. auch keine kernhaltigen Erythrocyten. Die Anämie wird durch Schilddrüsenpräparate günstig beeinflusst. (Klin. Wschr. 14. 573—75. 20/4. 1935. Budapest, Univ., I. Med. Klin.) WADEHN.

**Meyer Bodansky**, *Die Wirkung der Schilddrüse und des Thyroxins auf die Kreatinkonzentration von Herz, Muskel, Leber und Hoden bei der Albinoratte*. Die Konz. des Kreatins im Herzen sinkt bei der mit Schilddrüsenpräparaten behandelten Ratte beträchtlich, häufig um 50% ab. Da das Herz erheblich hypertrophiert, beträgt die Totalabnahme etwa 20%. Im Muskel nahm das Kreatin bei der akuten Vergiftung nicht wesentlich ab, dies war aber deutlich bei chron. Vergiftung der Ratte. In den Hoden war Kreatin leicht vermehrt, in der Leber nicht deutlich verändert. (J. biol. Chemistry 109. 615—22. Mai 1935. Chicago, Univ., Dep. of Ped., u. Galveston, Univ. of Texas, Dep. of Pathol. Chem. u. JOHN SEALY Hosp.) WADEHN.

**Hellmut Uffenorde**, *Über die Wirkung von jodhaltiger Salinenluft auf Schilddrüsenhyperplasie*. Ratten, bei denen unter jodarmer, kalkreicher Nahrung sich eine diffus-parenchymatöse Hyperplasie der Schilddrüse entwickelt hatte, wurden unter der Einw. von Salinenluft (Bad Kreuznach) von diesen pathol. Veränderungen befreit. — Das Respirationsvol. einer Ratte beträgt pro Stde. 7,5 l. Die tägliche Jodaufnahme am Gradierverk wurde zu 0,9—1,8  $\gamma$  Jod pro Tier berechnet. (Z. ges. exp. Med. 93. 547—69. 1934. Freiburg i. Br., Univ., Pathol. Inst.) WADEHN.

**Florence E. Sammis**, *Überempfindlichkeit gegenüber Insulin*. In einem Fall von Überempfindlichkeit gegenüber Insulin fand sich im Serum, wie im Titrationstest gefunden, eine beträchtliche Reaginkonz. Diese Reagine konnten durch die entsprechenden Antigene neutralisiert werden. (J. Allergy 6. 387—88. Mai 1935. New York, Fifth Avenue Hosp., Asthma Clin.) WADEHN.

**Paul Engel**, *Über die Veränderung der Nagerscheide durch Zirbelextrakte*. Zehn kastrierte Mäuse wurden mit großen Dosen ( $\frac{1}{3}$ —3 Ampullen) des Zirbelextraktes Epiphysan (RICHTER) behandelt. An der Vagina traten dadurch Veränderungen ein, die den durch Follikelhormon bedingten völlig gleich waren (reines Schollenstadium, keine Atrophie im Sinne einer Kolpokeratose) (Abb.). (Klin. Wschr. 14. 830—31. 8/6. 1935. Wien, II. Chirurg. Univ.-Klinik.) WESTPHAL.

**Jean La Barre**, *Die Rolle der Duodenalhormone zur Regulierung des Kohlehydratstoffwechsels*. Zusammenfassende Darst. über eigene (vgl. C. 1933. I. 1307. 1934. I.



3872) u. zusammen mit ZUNZ (vgl. C.1933. II. 2843. 1934. I. 3482) ausgeführte Arbeiten. (Wien. klin. Wschr. 48. 740—42. 24/5. 1935. Brüssel.) WADEHN.

**Hans Nissen**, *Die Verteilung der Phosphorverbindungen im Blut von Mensch und Tier*. Die universelle Verbreitung der Phosphatide weist auf ihre physiol. Wichtigkeit für den lebenden Organismus hin. Mit den Eiweißkörpern bilden sie indifferent lebende Materie u. beteiligen sich an der Ausbildung der Strukturelemente. Ihre spezif. Best. im Aufbau des Organismus kennen wir jedoch nicht. Vf. bespricht zahlreiche Arbeiten in dieser Hinsicht. Er bestimmt die P-Fraktionen im Blut der Tiere nach der Hydrolysenmethode. Das Blut wird in Oxalatlg. aufgefangen u. mit Trichloressigsäure enteiweißt. Die in Tabellen aufgenommenen Werte zeigen, daß sich für die einzelnen Tiere u. für den Menschen nur im Geh. an Gesamt-P u. säureunl. P größere Unterschiede ergeben, während der gesamtäurelös. P u. der Ester-P gut übereinstimmen. Vf. stellt weiter fest, daß im Blut der Wiederkäuer 40—50% des gesamtäurel. Phosphats als anorgan. P vorliegt, die 50% als Esterverb. u. zwar 10—15% als Pyro-P, 15—20% als Hexoseesterphosphor u. 15—20% als Rest-P. Beim Kaninchen, Hund, Pferd u. Schwein liegen die Verhältnisse anders. Die entsprechenden Zahlen sind: 9—12% anorgan. P, 60—70% Restfraktion, davon 12—20% Hexoseester-P, 4—14% Pyro-P. Beim Menschen sind die Zahlen: 48% Restfraktion, 17% Pyro-P, 20% Hexoseester, 15% anorgan. P. — Bei manchen patholog. Vorgängen, wie z. B. Rachitis, spielen die P-Verb. eine entscheidende Rolle. (Z. Kinderheilkunde 57. 289—320. 6/7. 1935.) BAERT.

**R. M. Mayer**, *Bemerkenswerte Methämoglobineigenschaften*. I. Vf. kommt auf Grund experimenteller Verss. u. theoret. Erwägungen zu folgenden Ergebnissen: *Methämoglobin* zeichnet sich vor anderen Hämoglobinverb. durch auffällige spektrale Empfindlichkeit gegen Schwankungen der pH aus. Es gibt eine Neutralzone, in der man ein 5-bändiges Spektrum beobachten kann. Bei der Red. geht Methämoglobin zunächst in das Hämoglobin u. weiterhin in Hämochromogen über. Mit Pyridin erhält man ein Hämin, das spektrale Unterschiede gegenüber Oxyhämoglobin nach Pyridinzusatz insofern erkennen läßt, als die Zwischenstufe des Hämoglobins u. Hämochromogens nicht in Erscheinung tritt. Nach Stabilisierung der Banden zeigen beide Pyridinhämine ebenfalls spektrale Unterschiede. Mit überschüssigem  $K_3Fe(CN)_6$  tritt eine Ausflockung von Methämoglobin ein, die bei Ggw. überschüssigen Oxyhämoglobins, aber auch bei dialysiertem Methämoglobinlsgg., unterbleibt. Die Ausflockung dürfte auf die eiweißfällende Wrkg. des bei der Umsetzung gebildeten  $K_4Fe(CN)_6$  zurückzuführen sein. Durch die Verss. des Vf. wurde die noch vielfach verbreitete Annahme, daß Oxyhämoglobin nur durch Red.-Mittel in Hämoglobin u. dieses ebenfalls nur so in Hämochromogen übergehen könne, widerlegt. In diesen Blutfarbstoffverb. hat vielmehr das Porphyrin-Fe gleiche Wertigkeit, der 2-wertige Fe-Komplex ist zwar in der Globinverb., nicht aber in der Pyridinverb. stabil. Methämoglobin erhält man aus Oxy- wie aus Hämoglobin nur durch einen Oxydationsvorgang unter eventueller Entbindung des locker, nicht am Porphyrin-Fe gebundenen  $O_2$ . Die 3-Wertigkeit des Porphyrin-Fe ist nicht zu bezweifeln, sein spektrales Verh. gegen Pyridin bestätigt das. Als nahezu sicher kann gelten, daß die zahlreichen Methämoglobinbildner im intermediären Stoffwechsel des Körpers auf ganz anderem Wege zu Methämoglobin führen, als im Reagensglase, die meisten Methämoglobinbildner führen in vitro nicht zur selben Umwandlung des Blutfarbstoffs wie in vitro. Aus den vom Vf. durchgeführten Laboratoriumsverss. können keine direkten Schlüsse auf das im Leben entstandene Methämoglobin gezogen werden. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 25. 112—23. 25/7. 1935. Königsberg i. Pr., Univ., Inst. f. gerichtl. Medizin.) FRANK.

**Kaare K. Nygaard und Doris L. Duxbury**, *Der Prozentgehalt von Hämoglobin in Vergleich zu dem Volumen von Erythrocyten*. Es wurde zwischen der Anzahl Gramme Hämoglobin u. dem hämatokrit. Wert eine sehr enge Beziehung ( $r = 0,885$ ) gefunden. (J. Lab. clin. Med. 20. 767—72. April 1935.) BAERTICH.

**Joseph Shack**, *Die Wirkung der Sauerstoffanreicherung und der Reduktion auf das Gleichgewicht von Hämoeyanin gegenüber Säuren und Basen*. Titrationskurven der oxygenierten u. reduzierten Form des Serums von *Limulus polyphemus*, u. *Homarus americanus* u. von dialysiertem Hämoeyanin von *Helix pomatia*. (J. biol. Chemistry 109. 383—93. April 1935. Cambridge, Harvard Univ., Biol. Lab.) OPPENHEIMER.

**F. Wimplinger**, *Weitere Untersuchungen über das Vorkommen eines neuen Blutfarbstoffabbauproduktes (Pentdyopent) im Harn*. Der zuerst von BINGOLD (vgl. C. 1935. I. 3808) gefundene neue Farbstoff im Harn (*Pentdyopent*), dessen spektr. Maximum bei 525 m $\mu$  liegt, ist regelmäßig dann zu finden, wenn im Körper Voraussetzungen vorliegen,



die zu Gallenfarbstoffausscheidungen führen. Er kann unabhängig von *Bilirubin* u. *Urobilin* auftreten. Mehr als der positive Ausfall des Pentdyopentnachweises ist das negative Resultat diagnost. verwertbar. Kommt differentialdiagnost. eine Lebererkrankung oder eine andere Organerkrankung in Betracht, so ist beim Fehlen von Pentdyopent im Harn anzunehmen, daß eine Lebererkrankung nicht vorliegt. (Dtsch. med. Wschr. 61. 1072—74. 5/7. 1935. Nürnberg, Allgem. Städt. Krankenh.) FRANK.  
 \* **Harry Willstaedt**, *Die Vitamine. Jetziger Stand ihrer Chemie und Biochemie.* Übersicht über die neuesten Ergebnisse am Vitamin A, mit ausführlichem Literaturverzeichnis. (Klin. Wschr. 14. 841—46. 15/6. 1935. Upsala.) WESTPHAL.

**E. Schneider und E. Widmann**, *Der Carotin- und Vitamin-A-Spiegel im menschlichen Serum.* In den Blutkörperchen wurde Carotin u. Vitamin A nicht gefunden, beide nur im Serum. Das Vorliegen eines Hypovitaminismus kann durch Vergleich mit einer n. Lebenskurve des Vitamin A im Serum, die angegeben wird, festgestellt werden. Die Bestimmungsmethode von A u. Carotin im Serum wird angegeben. Bei n. Ernährung feststellbarer Hypovitaminismus ist die Folge einer funktionellen Leberschädigung. Carotin- u. Vitamin-A-Zusatz steigert die Glykolyse (gemessen an der Bldg. von Methylglyoxal), Ascorbinsäure zeigte keine derartige Wrkg. (Klin. Wschr. 14. 670—73. Mai 1935. Freiburg, Chirurg. Klinik.) SCHWAIBOLD.

**Adolfo Escudero und Pablo Bosq**, *Experimentelle Verkalkung bei A-Avitaminosis.* Bei den krankhaften Erscheinungen der A-Avitaminosis konnte an Ratten die Bldg. von mkr. intraparenchymatösen Verkalkungen der Niere festgestellt werden. (Semana méd. 42. 1283—86. 2/5. 1935. Buenos Aires, Inst. Municip. Nutrición.) SCHWAIBOLD.

**Fritz Lasch**, *Vitamin-A-Stoffwechsel und Leber bei experimenteller Phosphorvergiftung.* (Vgl. C. 1935. I. 429.) Verss. an Ratten u. Meerschweinchen mit hohen Dosen von Phosphor (1%<sub>00</sub> in Öl) bzw. Vitamin A (Vogan) subcutan. Es ergab sich, daß tödliche P-Vergiftung den A-Geh. der Leber nicht beeinflusst. Bei gleichzeitiger A-Zufuhr wird dieses ebenso in der Leber gespeichert wie beim n. Tier. Als Ursache wird der anscheinend vom Leberparenchym unabhängige, an das Reticuloendothelialsystem gebundene A-Stoffwechsel angesehen. (Klin. Wschr. 14. 1070—73. 27/7. 1935. Wien, Univ., I. Med. Klinik.) SCHWAIBOLD.

**H. Wendt**, *Über die Behandlung der Basedowschen Krankheit mit großen Dosen Vitamin A (Vogan).* Bei 3 Basedowkranken konnten durch Zufuhr großer Dosen von Vitamin A (3 × 30 Tropfen Vogan täglich) erhebliche Gewichtszunahmen u. ein Absinken des Grundumsatzes auf fast n. Werte erzielt werden. Es scheint daher Voganbehandlung bei mittelschweren u. leichten Fällen von Basedow u. ferner bei sonst schwer zu beeinflussendem Jodbasedow indiziert zu sein. (Münch. med. Wschr. 82. 1160—62. 19/7. 1935. München, Univ., I. Med. Klinik.) SCHWAIBOLD.

**F. Widenbauer**, *Korrelation der Vitamine A und B mit dem Calcinosefaktor.* Gleichzeitige große Dosen von A oder B wirken auf die Calcinosevergiftung durch das Präparat A. T. 10 ebenso günstig wie bei der Vigantolvergiftung. Bei Zufuhr von 10 tox. Dosen in 12 Tagen traten bei Mäusen nur geringfügige Schädigungen auf, während die Vergleichstiere verendeten. (Klin. Wschr. 14. 901. 22/6. 1935.) SCHWAIB.

**Earl Mendum Tarr und Olga McNeile**, *Die Beziehung von Vitamin-B-Mangel zu Stoffwechselstörungen während Schwangerschaft und Lactation.* Gruppen von Wöchnerinnen wurden vitamin-B-reich oder vitamin-B-arm ernährt. Die Stillfähigkeit u. das Wohlbefinden der ersten Gruppe war der zweiten Gruppe überlegen. (Amer. J. Obstetrics Gynecol. 29. 811—18. Juni 1935. Los Angeles.) WADEHN.

**John R. Ross und Pearl Summerfeldt**, *Über den Wert einer erhöhten Zufuhr von Vitamin B<sub>1</sub> und Eisen in der Nahrung von Kindern.* (Vgl. C. 1932. I. 3313.) Zusatz von Vitamin B<sub>1</sub> zu einer guten Nahrung führte bei n. Kindern zu einer 1,6-mal höheren Gewichtszunahme als der zu erwartenden. Der Ersatz eines Teiles der Cerealien einer n. Nahrung durch das früher angegebene Spezialgemisch bewirkte ein 2—3-mal höheres Wachstum (6 Monate), eine Zunahme, die nicht allein durch dessen B-Geh. bedingt ist. Bei B-Zufuhr stieg der Hämoglobingeh. des Blutes von 10,1 auf 11 g %, bei der oben letztgenannten Ernährungsart von 10,2 auf 12 g %. (Amer. J. Diseases Children 49. 1185—88. Mai 1935. Toronto, Univ., Dep. Paed.) SCHWAIBOLD.

**Wolf v. Drigalski**, *Untersuchungen über Vitamin B<sub>2</sub>.* Verss. an Ratten ergaben, daß B<sub>2</sub>-Mangel keine makrocytäre perniciosoähnliche Anämie bewirkt. Vitamin B<sub>2</sub> wurde in Kuhmilch, Ziegenmilch u. menschlicher Milch vergleichsweise quantitativ bestimmt. Die Leberextrakte Hepracton u. Campolon enthielten kein bzw. reichlich B<sub>2</sub>, was gegen eine Identität von exogenem Perniciosafaktor u. Vitamin B<sub>2</sub> spricht.



Liquor cerebrospinalis enthält B<sub>2</sub>. Im Blut ist es nicht immer u. nur im Serum nachweisbar. Campolonbehandlung steigert den B<sub>2</sub>-Geh. des Serums. Der B<sub>2</sub>-Geh. des Blutes weist im Gegensatz zu A verhältnismäßig geringe Schwankungen nach oben auf. (Klin. Wschr. 14. 773—75. Juni 1935. Leipzig, Univ., Med. Klinik.)

SCHWAIBOLD.

B. C. Guha und A. R. Ghosh, *Die biologische Bildung von Ascorbinsäure*. (Vgl. C. 1935. I. 743. 2696.) Zusammenstellung der Geschwindigkeit der Bldg. von Ascorbinsäure aus Mannose in vitro durch das Lebergewebe verschiedener Tierarten, rascheste Bldg. bei der Ratte, langsamste bei Meerschweinchen u. Affen. Auch aus keimendem *Phaseolus mungo* wurde ein Enzymsystem isoliert, das Mannose bei pH = 5,8 in Ascorbinsäure überführt. (Nature, London 135. 234. 9/2. 1935. Calcutta, Bengal Chem. and Pharmaceut. Works.)

SCHWAIBOLD.

L. Armentano, A. Bentsáth, A. Hámori und Andreas Korányi, *Die Wirkung der Ascorbinsäure auf den Stoffwechsel und auf das Blut*. Die Unterss. ergaben, daß Ascorbinsäure keine wesentliche Rolle im Kohlehydratstoffwechsel spielt, die Eiweißfraktionen des Blutes auch nach lang dauernder Zufuhr keine gesetzmäßigen Veränderungen zeigen, ihre Zufuhr keine wesentliche Verschiebung des Säure-Basengleichgewichts hervorruft, bei Erwachsenen zwischen der katalyt. Wrkg. des Blutes u. Ascorbinsäure kein Zusammenhang nachweisbar ist, der Grundumsatz nicht wesentlich beeinflußt wird (auch nicht bei Basedow), eine Wrkg. auf die Veränderungen durch Benzol u. Thorium X u. eine entzündungshemmende Wrkg. nicht besteht. (Z. ges. exp. Med. 96. 321—27. 24/5. 1935. Szeged, Univ., Med. Klinik.)

SCHWAIBOLD.

G. Török, M. Hedry und L. Neufeld, *Ascorbinsäure und Blutkatalase*. III. Mitt. *Hormonale Beziehungen*. (II. vgl. C. 1935. I. 1581.) Bei zwei Kaninchen wurde die nach Entfernung der Schilddrüse verminderte u. die bei einem Tier nach Entfernung der Nebenniere erhöhte katalat. Wirksamkeit durch intravenöse Zufuhr von 50 mg Ascorbinsäure erniedrigt. Bei Tieren, deren Keimdrüsen oder Milz entfernt wurde, war keine derartige Wrkg. feststellbar. In den erstgenannten Fällen wird C-Hypervitaminosis angenommen (Vitaminstauung). Bei Tieren mit vitaminfreier Ernährung nach Entfernung je eines der genannten Organe u. Abfall der katalyt. Wrkg. des Blutes bewirkte C-Zufuhr keine Erhöhung dieser Wrkg. (Klin. Wschr. 14. 673—75. Mai 1935. Szeged, Gref-Kinderspital u. Städt. Krankenhaus.)

SCHWAIBOLD.

Lars Billing, *Der Einfluß von Ascorbinsäure auf die Arbeit des isolierten überlebenden Froschherzens*. Bei einer Konz. von 1:1 000 000 trat eine deutliche energiesteigernde Wrkg. auf bei Durchströmung mit anorgan. Salzlg., bei 6 Verss. tritt die Wrkg. deutlicher hervor, wenn die Perfusionsfl. von Anfang an mit 10—20 mg-% Milchsäure versetzt ist. Bei Perfusion mit mehr Ascorbinsäure (1:100 000 oder mehr) tritt Arrhythmie ein. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 235. 791—94. 19/6. 1935. Upsala, Physiolog. Inst.)

SCHWAIBOLD.

Elvira Goettsch, *Über die Behandlung von Skorbut beim Kinde mit Cevitaminsäure*. Diese Art von Behandlung erwies sich als mindestens ebenso wirksam wie die Therapie mit Orangensaft. Heilung trat in einem Fall 48 Stdn. nach intravenöser Behandlung ein (Verkalkung subperiostaler Hämatome). Nach Dosen von 400 mg (intravenös) traten keine unerwünschten Erscheinungen ein. Eine einzelne massive Dosis scheint ebenso wirksam zu sein wie die gleiche Menge über 8 Tage verteilt. (Amer. J. Diseases Children 49. 1441—48. Juni 1935. New York, Columbia Univ., Coll. Physic. and Surgeons.)

SCHWAIBOLD.

N. Ch. Tolmatschew, *Biochemische Untersuchung von Blut bei Skorbut*. Die Alkalireserve des Blutes ist bei Skorbutkranken unverändert; der Blutzucker dagegen mehr oder weniger vermindert. Der Cholesterinspiegel des Blutes ist beträchtlich niedriger als der Norm entspricht, was auf die Blutarmut der Skorbutkranken zurückgeführt werden kann. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniya] 3. Nr. 4. 74—78. 1934. Nowossibirsk.)

KLEVER.

Friedrich Hasselbach, *Über die Behandlung von tuberkulösen Lungenblutungen mit Vitamin C (Cebion-Merck)*. Auf Grund der Verss. wird Cebion zur Behandlung gewisser tuberkulöser Lungenblutungen empfohlen, die durch gehäuftes Auftreten u. langes Nachbluten gekennzeichnet sind, wobei Gefäßveränderungen im Sinne gestörter Endothelfunktion wahrscheinlich eine ursächliche Rolle spielen. (Fortschr. d. Therap. 11. 407—11. Juli 1935. Agra, Schweiz, Deutsches Haus.)

SCHWAIBOLD.

Erich Junghans, *Die Behandlung von gynäkologischen Blutungen mit Vitamin C*. Durch Zufuhr von 100 mg Ascorbinsäure täglich intravenös gelang es in den meisten



Fällen, gynäkolog. Blutungen verschiedener Genese günstig zu beeinflussen, ohne daß irgendwelche Schädigungen erfolgten. (Klin. Wschr. 14. 899. 22/6. 1935. Halle, Univ., Frauenklinik.) SCHWAIBOLD.

**A. Westerlund**, *Fett und Calciumstoffwechsel. Der Einfluß von Tripalmitin und Triolein auf die Ausscheidung von Ca durch den Darm bei der ausgewachsenen Ratte.* Die Auswertung der angestellten Fütterungsverss. ergab, daß die Zufuhr von Tripalmitin als Fettquelle einen schädlichen Einfluß auf den Ca-Stoffwechsel ausübt, indem es eine Erhöhung der ausgeschiedenen Mengen über die zugeführten verursacht u. eine stark negative Ca-Bilanz herbeiführt. Nach einigen Verss. wirkt Tristearin in gleicher Weise. Bei Triolein wurde eine derartige Wrkg. nicht festgestellt. Die Bedeutung dieser Befunde für die Ernährung des Menschen (Ca-Stoffwechsel) wird besprochen. (Lantbruks-Högskolans Ann. 1. 1—19. 1933/34. Upsala, Agric. Coll., Physiol. Lab.) SCHWAIBOLD.

**A. Westerlund**, *Fett und Calciumstoffwechsel. II. Der Einfluß von Tributyrin auf die Ausscheidung von Ca durch den Darm bei der ausgewachsenen Ratte.* (Vgl. vorst. Ref.) Verss. an Tieren mit negativer Ca-Bilanz u. verschieden hoher Zufuhr von Tributyrin. Dieses zeigt ein ähnliches Verh., wie es in den früheren Unterss. bei Triolein hinsichtlich des Ca-Stoffwechsels festgestellt wurde. (Lantbruks-Högskolans Ann. 1. 21—31. 1933/34.) SCHWAIBOLD.

**David Paton Cuthbertson und William Steele Watson Guthrie**, *Der Stickstoff- und Chlorgehalt des Schweißes bei Veränderungen der Eiweiß- und Salzzufuhr.* N nimmt bei verstärkter Eiweißaufnahme zu, auch bei konstanter Außentemp. Temp.-Erhöhung vermehrt ebenfalls N, auch bei konstanter Zufuhr. Der Wechsel der Nahrungsänderung hat aber den stärkeren Einfluß. Der Cl-Geh. des Schweißes wird dagegen durch verstärkte Zufuhr wenig oder gar nicht beeinflusst, erfährt jedoch durch Temp.-Erhöhung eine deutliche Zunahme. Ferner: Beobachtungen über Veränderung der Schweißzus. in patholog. Zuständen. (Biochemical J. 28. 1444—53. 1934. Glasgow, Univ., Inst. of Pathol.) OPPENHEIMER.

**D. M. Needham und W. E. van Heyningen**, *Chemische Zusammenhänge im Muskel.* Nach PARNAS (C. 1935. I. 1264) wird in mit Monojodessigsäure vergiftetem Muskelbrei Kreatinphosphorsäure in Ggw. von Phosphoglycerinsäure mit Adenylsäure oder Adenylpyrophosphorsäure als Co-Ferment synthetisiert. Dasselbe Ergebnis wurde jetzt mit inaktiviertem oder dialysiertem Frosch- u. Kaninchenmuskelbrei auch ohne Vergiftung erhalten, da die Muskelextrakte kein spaltbares Kohlenhydrat enthalten. Die Rk. verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß die Adenylsäure mit Phosphoglycerinsäure unter Bldg. von Brenztraubensäure u. Synthese von Adenylpyrophosphorsäure reagiert, u. daß dann die Adenylpyrophosphorsäure in einer umgekehrten LOHMANNschen Rk. Kreatin zu Kreatinphosphorsäure verestert. (Nature, London 135. 585 bis 586. 13/4. 1935. Cambridge, Biochem. Lab.) LOHMANN.

**Alexander Steiner**, *Bestimmung des vergärbaren Zuckers im Muskel.* Der Geh. an Glucose beträgt im ruhenden Gastrocnemius der Katze 10—15 mg-%; er steigt bei kurzer tetan. Reizung auf 23—33 mg-% an. Bei der Reizung entsteht keine Maltose (0 bis 5 mg-%). Der Geh. an Glucose war in der Herzkammer 30 u. 34 mg-%. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 32. 968—71. März 1935. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) LOHMANN.

**Ernst Schmitt**, *Über den Verlauf der Monojodessigsäurevergiftung am rhythmisch tätigen glatten Muskel.* Isoton. u. isometr. verzeichnete Kurven über den Verlauf der Monojodessigsäurevergiftung am spontan tätigen, elektr. oder chem. angeregten Froschmuskel. (Z. Biol. 96 (N. F. 78). 467—77. 10/7. 1935.) BOMSKOV.

**Bernhard Zondek**, *Hormone des Ovariums und des Hypophysenvorderlappens.* Untersuchgn. zur Biologie u. Klinik d. weiblichen Genitalfunktion. Mit e. Anh.: Hormonale Schwangerschaftsreaktion. Hormon d. Hypophysenwischenlappens. 2., verm. Aufl. Wien: J. Springer 1935. (XI, 638 S.) gr. 8°. M. 58.—; Lw. M. 59.80.

#### Eg. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

**Richilde Wagner**, *Über die Aufnahme von Radiumemanation in den menschlichen Körper durch die Haut.* Es können bei der Emanationswrkg. der Bäder in W. oder in Luft drei Momente in Betracht kommen: 1. Aufnahme an Emanation durch die Haut, 2. durch die Lungen, 3. Strahlenwrkg. der im Badewasser oder in der Luft befindlichen Emanation auf die Körperoberfläche. Die Haut ist für Rn in geringem Ausmaße permeabel, sie ist aber nicht die Hauptquelle für die Aufnahme der Emanation in den



Organismus. Es werden zahlreiche Verss. ausgeführt, um nachzuweisen, daß tatsächlich die Hautabsorption nur eine geringe Rolle spielt. Bei der Vers.-Reihe über die Aufnahmefähigkeit der Haut bei Bädern in emanationshaltiger Luft wird festgestellt, daß die Permeabilität in allen Fällen von der Größenordnung Zehntel — promille ist. Mit größerer Hautoberfläche u. größerer Menge an Unterhautfettgewebe nimmt sie zu. Durch Bestreichen der Haut mit Nivacreme wird die Aufnahme der Haut 4—5-mal vergrößert, bedingt durch die größere Löslichkeit der Emanation in Fetten. Bei Badeverss. in w. W. zeigte sich eine erhöhte Aufnahme der Emanation als bei gewöhnlichen Luftbädern. (S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa. 143. 521—31. 1934.) SENTNER.

**A. Hermann Müller**, *Zur Knochenmarkswirkung des Schwefels*. Klin. Verss. mit Thioalbin, das als heterocycl.  $CS_2$  in Verb. mit Casein bezeichnet wird. Es zeigte sich, daß die Knochenmarksreizung bei S-haltigen Eiweißderiv. nicht ausgiebiger ist als bei Verwendung eiweißhaltiger S-freier Vers.-Stoffe. S-Zufuhr in Form von reinem S oder anorgan. S-Verbb. hat keine sichere Wrkg. auf die Blutbildg. Die blutbildende Wrkg. S-haltiger Eiweißderivatverbb. scheint daher nicht mit deren Geh. an S in Zusammenhang gebracht werden zu dürfen. Die Wrkg. des Thioalbins auf das hämopoet. System beruht nach den Unters.-Ergebnissen des Vf. weniger auf seinem S-Geh. als auf seinem Geh. an Eiweiß u. den Beimengungen von Fe u. Cu. Die dem Cu eigene Wrkg. auf das Knochenmark wird durch S-Zusatz nicht verstärkt. (Klin. Wschr. 14. 917—18. 29/6. 1935. Danzig, Medizin. Klinik.)

FRANK.

**W. Horsley Gantt**, *Wirkung von Alkohol auf kortikale und subkortikale Aktivität, gemessen mittels der bedingten Reflexmethode*. Mäßige A.-Dosen verlängern bei Hunden die Latenzperiode der sekretor. u. motor. Reflexe, wobei die Verlängerung der Latenzperiode der A.-Menge proportional geht. Größere A.-Mengen vermindern die Intensität der bedingten Rkk. u. stören das Gleichgewicht zwischen Erregung u. Hemmung. Die Intensität der bedingten Reflexe ist der A.-Menge umgekehrt proportional. (Bull. Johns Hopkins Hosp. 56. 61—83. Febr. 1935. Johns Hopkins Univ.; Condit. Reflex Labor. Phipps Psychiatric Clin.)

MAHN.

**Emilio Trabucchi**, *Untersuchungen über die pharmakologische Wirkung des Glycerins*. Glycerin wirkt auf das Froschherz tox. Bereits isoton. Lsgg. vermindern progressiv die Frequenz der ventrikulären Kontraktion bis zum diastol. Stillstand. RINGERsche Lsg., in der das NaCl durch Glycerin ersetzt ist, verändert Form u. Rhythmus dieser Kontraktionen. Das Verh. des atropinisierten Herzens gegen Glycerin gleicht dem des n. Herzens. Herzschädigungen durch nicht zu starke Glycerinlsgg. werden durch Spülen mit RINGERScher Lsg. aufgehoben. Auf den peripheren Kreislauf (Frosch) wirken stärkere Glycerindosen vasokonstriktor. Intravenös verabreichtes Glycerin steigert beim Kaninchen die Atmung. Die Stärke der Atmungssteigerung hängt allein von der injizierten Glycerinmenge u. von der im Kreislauf kreisenden Glycerinkonz. ab. Ausgelöst wird diese Wrkg. durch die Einw. des Glycerins auf das Atmungszentrum. Glycerin löst beim isolierten Uterus (Meerschweinchen) sehr starke Kontraktionen aus. Diese Wrkg. wird von so schwachen Glycerinlsgg. verursacht, daß keine dehydratisierende oder osmot. Wrkg. vorliegen kann. (Arch. ital. Biol. 88 (N. S. 28). 17—29. 1932. Padova, Inst. Pharmac., Univ.)

MAHN.

**Manfred Kiese**, *Pharmakologische Untersuchungen an der glatten Muskulatur der Lunge (insbesondere mit einigen ephedrinartigen Substanzen)*. Die Wrkg. einer Reihe von Stoffen auf die glatte Muskulatur der Lunge wurde an der Katze mit Hilfe der indirekten Bestimmung des Atemvolumens bei künstlicher Überdruckatmung näher untersucht. Arecolin u. Muscarin besaßen eine erheblich stärkere Intensität der Wrkg. als Pilocarpin, die Pilocarpinwrkg. war aber länger anhaltend. Sympatol wirkt auf den Kreislauf ähnlich wie Atropin, es hebt auch wie dieses die Kontraktion der Lungenmuskulatur auf, es bedarf aber dazu etwas der 50fachen Menge. Sympatol übertraf in der Dauer seiner kontraktionslösenden Wrkg. das Adrenalin, wurde aber selbst darin vom Ephedrin noch übertroffen. Die Wirkungsumkehr nach Wiederholung einer bestimmten Dosis ist bei Ephedrin auch in dieser Versuchsanordnung zu beobachten. 2-Aminoindan, 5,6-Methylenedioxy-2-aminoindanol-1, 5- oder 6-Oxy-2-aminoindanol-1 u. 2,6-Diaminoindanol-1 hatten auf die glatte Muskulatur dieselbe Wrkg. wie Ephedrin, die beiden erstgenannten auch auf den Blutdruck. Die drei letztgenannten unterschieden sich in ihrer Blutdruckwrkg. vom Ephedrin insofern, als bei ihnen nicht zu einem gleichmäßigen Anstieg u. Abfall kommt, sondern daß nach einer kurzen schnellen Steigerung eine ausgiebige Senkung oder ein erneuter Anstieg erfolgt. 1,3-Diphenyl-2-aminopropanol-1 senkte den Blutdruck u. hatte auf die kontrahierte Lungenmus-



kulatur nur eine kurz anhaltende lösende Wrkg. Erforderlich waren dazu verhältnismäßig hohe Dosen. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 178. 342—66. 14/5. 1935. Berlin, Univ. Pharmacol. Inst.) WADEHN.

**K. Mezey**, *Die Wirkung des Coramins und des Calcioramins am Starlingschen Herz-Lungenpräparat*. Beim suffizienten Herzen vergrößert Coramin (1:4000—1:3000) die Amplitude u. verringert etwas die Frequenz bei gleichbleibendem Min.-Vol. Größere Coramindosen (1:1650) oder mehrmalige Coramingaben von 1:3000 senken vorübergehend den arteriellen Druck ohne Veränderung des Min.-Vol. Bei spontaner Herzinsuffizienz u. bei Pernocoronarherzschädigung senkt Coramin (1:3000) den erhöhten Druck im rechten Vorhof, steigert den arteriellen Druck u. vermehrt das Min.-Vol. Diese Wrkg. des Coramins wird auf eine stärkere diastol. Erschlaffung des Herzens zurückgeführt. *Calcio-Coramin* (1:15 000—1:3000) erhöht am suffizienten Herzen die Frequenz, steigert etwas den arteriellen Druck ohne Amplitudenvergrößerung u. steigert das Min.-Vol. Am insuffizienten Herzen erhöht *Calcio-Coramin* erheblich den arteriellen Druck, vermindert den Druck im rechten Vorhof, steigert Frequenz u. Min.-Vol. Tonussteigerung wird auf die Ca-Komponente zurückgeführt. Qualitativ besteht zwischen der Wrkg. von *Calcio-Coramin* u.  $\text{CaCl}_2$  kein Unterschied, quantitativ ist *Calcio-Coramin* dem  $\text{CaCl}_2$  überlegen. Am insuffizienten Herzen steigert Coramin meist stärker das Min.-Vol. als *Calcio-Coramin*. Große *Calcio-Coramindosen* senken im Gegensatz zu großen Coramindosen nicht den Blutdruck. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 177. 235—47. 28/12. 1934. Basel, Pharmacol. Anstalt, Univ.) MAHN.

**Charles Edward Coulthard**, *Die Chemotherapie von Harmin- und Harmalinderivaten*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1933. II. 3587.) *o-Alkylderiv.* des *Harmols* wurden auf ihre amöbicide Wrkg. (*Entamoeba histolytica*) in vitro vergleichend mit Emetin untersucht. Die wirksamste Verb. ist *O-n-Nonylharmol*. Nach weiteren vergleichenden Unterss. mit Emetin unter verschiedenen Vers.-Bedingungen ( $p_H$ ) ist *O-n-Nonylharmol* gleich, unter geeigneten Bedingungen stärker wirksam als Emetin. (Biochemical J. 28. 264—67. 1934. Nottingham, Bacteriolog. Lab., Boots Pure Druge Co. Ltd.) MAHN.

**Nathaniel T. Kwit und Robert A. Hatcher**, *Über die Ausscheidung von Drogen in der Milch*. Bei einer Dosis von 16 mg subcutan konnte kein Morphin in der Muttermilch gefunden werden, ebenso kein Kodein bei Dosen von 32 bis 65 mg. Eine Ausscheidung von Salicylsäure konnte nur in je 1 von 4 Proben festgestellt werden (Zufuhr 0,6, 1,2, 2 u. 4 g). Bei Zufuhr von Phenolphthalein bis 90 mg konnte dieses nicht in der Milch festgestellt werden, ebensowenig Barbitol (bis 650 mg). Bei Zufuhr von NaBr in Einzeldosen von 1 g konnte meist Br in der Milch in merklichen Mengen festgestellt werden, in einem Fall in sehr großen Mengen (8 mg in 120 ccm). Jod wurde bei einer Gesamtzufuhr von 3,8 bis 4,6 g als KJ in Mengen von mehreren mg in 100 ccm Milch gefunden. (Amer. J. Diseases Children 49. 900—04. April 1935. New York, Cornell Univ., Med. Coll.) SCHWAIBOLD.

**R. Böhm, B. Flaschenträger und L. Lendle**, *Über die Wirksamkeit von Substanzen aus dem Krotonöl*. Auf Grund von Tierverss. (Kaulquappen, STRAUBSches Froschherz, Katze) u. chem. Unterss. halten Vff. das *Phorbol* für die ungiftige Grundsubstanz der wirksamen *Krotongifte*. Das acetylierte *Phorbol*, *Acetylphorbol*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$ , ist eine zentralnervös erregende Substanz, die Krämpfe u. Starre auslöst (Temporarien), beim Warmblüter (Katze) blutdrucksteigernd u. vaguserregend wirkt. In höheren Dosen wirkt es lähmend (Kaltblüternarkose). In sehr niedrigen Konz. bewirkt es Kontraktionen der glatten Muskulatur (Verengung peripherer Gefäße u. Anregung der Darmperistaltik bzw. ton. Starre). Die Automaticzentren des Froschherzens werden frühzeitig gehemmt. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 177. 212—20. 28/12. 1934. Zürich, Physiol.-chem. Inst. Univ. u. Leipzig, Univ. Pharmacol. Inst.) MAHN.

**Ralph Stockman**, *Die Chemie und Pharmakologie von Lathyrus peas*. Wss. Extrakte u. verschiedene isolierte Salze aus *Lathyrus peas* besitzen eine merkliche Wrkg. auf Gehirn u. Rückenmark (Affen, Kaninchen, Frösche). Die Salze sind organ. u. anorgan. phosphorsaure Verbb., die im wesentlichen eine ähnliche pharmakolog. Wrkg. zeigen. Unterschiede bestehen in der Toxizität u. in der lokalentzündlichen Wrkg. Mäßige Dosen verursachen Betäubung u. Depression, größere Dosen klon.-ton. Spasmen. Die Wrkg. erfolgt wahrscheinlich direkt durch Senken des Blut-Ca. Am giftigsten sind die Verbb. bei intravenöser Injektion, weniger bei subcutaner Gabe u. am wenigsten giftig bei Einnahme durch den Magen. Oral eingenommen werden die tox. organ. Phytate meist in die weniger tox. anorgan. Phosphate umgesetzt. Wird



diese Umsetzung verhindert, so tritt durch Absorption akute oder chron. Vergiftung beim Tier u. Lathyrismus beim Menschen ein. Verfütterung größerer Mengen von *Lathyrus peas* u. subcutane oder orale Verabreichung der Phytate verursachen Degeneration der Nervenzellen u. -fasern des cerebr spinalen u. sympath. Nervensystems. (J. of Hyg. 34. 145—53. 1934. Glasgow, Univ.)

MAHN.

**M. Edward Davis, Fred L. Adair, Gerald Rogers, M. S. Kharasch und Romeo R. Legault**, *Ein neues aktives Prinzip im Mutterkorn und seine Wirkungen auf die Motilität des Uterus*. Nach experimentellen Unterss. besitzen nicht die Mutterkornalkaloide die gesamte wünschenswerte physiol. Aktivität, sondern eine nicht-alkaloide Fraktion zeigte eine beachtenswerte oxytoc. Aktivität am menschlichen Uterus (post Partum). Das neue, aus der nicht alkaloiden Fraktion isolierte akt. Prinzip, das keine nachweisbaren Alkaloids-substanzen enthält u. in A. u. hydrophilen Lösungsmmm. l. ist, wirkt bereits in einer oralen Dose von 3 mg. Die akt. Mutterkornalkaloide (Ergotamin, Ergotoxin, Sensibamin) sind dagegen in dieser Dosierung noch unwirksam. Es wurde die Brauchbarkeit der üblichen biol. Best.-Methoden an der neuen Substanz untersucht. Die SMITHSche colorimetr. Probe ist wertlos. Die offizinelle USP.-Hahnenkamm-methode gibt unsichere Resultate. Auch die BROOM-CLARK-Methode gibt einen unzuverlässigen Index für die oxytoc. Aktivität. Die beste Nachweismethode für das neue akt. Prinzip ist die Rk. des post Partum-Uterus beim Menschen oder Hunde. Die neue Substanz ist schmackhaft, geruchlos, schwach gelb gefärbt u. stabil. Sie wirkt nicht auf den Blutdruck, noch gibt sie irgendeine andere unerwünschte Rk. (Amer. J. Obstetrics Gynecol. 29. 155—67. Febr. 1935. Chicago, Univ., Dep. Obstetrics a. Gynecolog., a. Dep. Chem.)

MAHN.

**E. Fauvet und K. Jonas**, *Zur Frage der Eklampsiebehandlung mit Schlafmitteln*. Bei der Behandlung der Eklampsie erwies sich das *Pernoclon* den bisher gebräuchlichen Schlafmitteln überlegen. (Schmerz, Narkose, Anaesthetie 8. 37—45. Juni 1935. Leipzig, Univ., Frauenklinik.)

FRANK.

\* **Franz Loben**, *Über die Wirkungsweise von Lacarnol bei Herz- und Rheumaleiden*. Die von Vf. erzielten therapeut. Erfolge bei muskeler Rheumat. Erkrankungen erklären sich wohl aus der gleichen Wirkungsweise wie die bei Herzaaffektionen: es kommt infolge der örtlichen Injektionen zur Lsg. von Spasmen, daraus resultiert eine stärkere Durchblutung, womit es zum Abtransport von Ermüdungsstoffen kommt. (Med. Klinik 31. 920—21. 12/7. 1935. Bad Orb, Sanatorium Küppelsmühle, Kurhaus Annenhof.)

FRANK.

**O. Weber**, *Chorea minor und Pyramidon*. Durch Behandlung mit *Pyramidon* in großen Dosen konnten bei 2 Kindern in wenigen Tagen die choreat. Unruhe beseitigt u. die Kinder in 2—3 Wochen geheilt werden. (Klin. Wschr. 14. 756. 25/5. 1935. Frankfurt a. d. Oder, Krankenh. Lutherstift.)

FRANK.

**G. Pittaluga**, *Die Behandlung der Malaria*. Zusammenfassung der Erfahrungen span. Malariologen. Nach Vf. sollte *Plasmochin* bei allen Erstlingsfiebern erst nach einer 7-tägigen Behandlung mit *Atebrin* oder *Chinin* verabfolgt werden, vom 8. Tage ab *Plasmochin* allein oder zusammen mit *Chinin* bei allen Erstlingsfiebern, die nachweislich oder möglicherweise durch *Plasmodium falciparum* verursacht sind. Weiterhin würde dann zweckmäßig eine Behandlung mit *Chiniostovarsol* oder anderen Kombinationen von *Chinin* mit As folgen. (Arch. Schiffs- u. Tropen-Hyg., Pathol. Therap. exot. Krankh. 39. 291—96. Juli 1935. Madrid, Inst. f. Trop. Parasitologie u. Pathologie.)

FRANK.

**Eugen Müller**, *Therapeutische Mitteilung über Novoprotin*. *Novoprotin* (Roche), kristallisiertes Pflanzeneiweiß in keimfreier wss. Lsg., das vom Vf., intravenös appliziert, mit Erfolg bei *Ulcus duodeni* angewandt wurde, zeigte stark schleimlösende Wrgk. bei Bronchitis. (Med. Welt 9. 1008. 13/7. 1935. München.)

FRANK.

**R. Gantenberg und Berthold Timme**, *Über Erfahrungen mit Pron-tosil*. *Pron-tosil* (I. G. FARBEN), früher *Streptozon* genannt (vgl. GERHARD DOMAGK, C. 1935. II. 717) wird von Vf. als wertvolles Chemotherapeutikum zur Behandlung chron. u. akuter Infektarthritiden, akuter u. chron. Streptokokkeninfekte, besonders des Erysipels, empfohlen. (Med. Welt 9. 1009—11. 13/7. 1935. Münster, Univ., Med. Klinik.)

FRANK.

**W. Scholtz**, *Über die Wirkung des Salvarsans bei verschiedener Verdünnung und Dosierung auf die Trypanosomeninfektion von Mäusen und Kaninchen*. Verss. an mit Trypanosomen infizierten Mäusen. Behandlung mit der Grenzdosis von *Salvarsan*, 0,2 mg/20 g Maus wirkte besser, wenn diese Dosis auf 3 in 3-std. Abstand verabfolgte



Einspritzungen verteilt wurde. In Bestätigung der Verss. von KROÓ u. MANO (C. 1927. I. 2844) wurde ferner gezeigt, daß die Grenzdosis von *Neosalvarsan*, 0,2 mg/20 g Maus in 10-fach verdünnter Lsg. besser wirksam ist als in konz. Lsg. (Münch. med. Wschr. 82. 817—20. 23/5. 1935. Königsberg, Hautklinik.) SCHNITZER.

Andreas Korányi, Erfolgreiche kombinierte Behandlung der Sublimatvergiftung mittels wiederholten Venenpunktionen und Zufuhr von Ringerlösung. Bei einem Falle von  $\text{HgCl}_2$ -Vergiftung mit bedrohlichen Symptomen gelang es, durch Venenpunktionen u. Zufuhr von Ringerlsg. u. intravenöser Darreichung von hyperton.  $\text{NaCl}$ -Lsg. die vollkommene Rückbildg. sämtlicher uräm. u. tox. Erscheinungen zu erreichen. (Klin. Wschr. 14. 753. 25/5. 1935. Szeged, Ungarn, Univ., Med. Klinik.) FRANK.

A. J. Pleschtschitzer, Über die Arsenausscheidung durch die Lungen in der Klinik bei Arsenvergiftungen. In 2 Fällen von nicht tödlich verlaufenden As-Vergiftungen konnte As in der ausgetmeten Luft nachgewiesen werden, so daß angenommen werden kann, daß auch die Lungen sich an der Ausscheidung des As beteiligen. Der Nachweis erfolgte durch die *Penicillium brevicantile*-Rk. u. durch die FEIGLsche Rk. (Kasan. med. J. [russ.: Kasanski medizinski Shurnal] 30. 687—88. 1934.) KLEVER.

Hector A. Colwell, The method of action of radium and x-rays on living tissues. New York: Oxford 1935. (176 S.) 8°. (Oxford medical pub'ns.) 5.00.

René Fabre, Altérations du sang dans les intoxications professionnelles. Paris: Hermann 1935. (51 S.) 8°. 12 fr.

M. D. Nosworthy, The theory and practice of anaesthesia. London: Hutchinson 1935. (224 S.) 8°. 12 s. 6 d.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

R. F. Lowe, Ein Jahrhundert Fortschritt in der *Materia medica*. Geschichtliche Übersicht über die Fortschritte der Arzneimittelsynthese u. Arzneibereitung in den letzten 100 Jahren. (Australasian J. Pharmac. [N. S.] 16. 155—57. 28/2. 1935.) DEGN.

Robert Jaretsky, Untersuchungen über herzwirksame Pflanzen. Bei den Pflanzenfamilien der Ranunculaceen, Scrophulariaceen u. Liliaceen wurden durch Prüfung an Fröschen eine Reihe von Arten mit herzwirksamen Stoffen von der Art der *Digitalisglykoside* aufgefunden. In 27 Gattungen der Ranunculaceen fand CARL SCHAUB (Diss., Braunschweig 1933) digitalisähnliche Wirkstoffe, so neben der bekanntlich besonders in Rußland als Cardiacum arzneilich verwendeten *Adonis vernalis* L. in *Adonis autumnalis* L., *A. aestivalis* L., *A. wolgensis* Stev., *A. pyrenaica* D. C., *Knovltonia vesicatoria* u. *Eranthis hiemalis* Sal. Die Unbeständigkeit der physiol. Wrkg. von Infusen aus *A. vernalis* hat in der zur Droge verarbeiteten Pflanze (Herkunft, Art der Trocknung) ihre Ursache. Die herzwirksamen *Adonisglykoside* sind ungleichmäßig über die Organe von *A. vernalis* verteilt, hauptsächlich liegen sie in den Stengeln u. Blättern vor. Mittels der für *Adonivernosid* charakterist. Rk. mit konz.  $\text{HCl}$  u. der für *Adonidosid* charakterist. Rk. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde die Verteilung der herzwirksamen Stoffe in den Geweben der Adonisarten festgestellt. (SCHAUB, l. c.) — Da die charakterist. Rk. auf *Adonivernosid* im Gewebe von *Eranthis hiemalis* nie auftrat, wurden in dessen Knollen 2 herzwirksame Glykoside festgestellt, das in Chlf. unl. *Eranthin A* u. das in Chlf. l. *Eranthin B*, deren Farbrkk. von denen der *Adonisglykoside* verschieden sind.

Von Scrophulariaceen hatte das Gottesgnadenkraut (*Gratiola officinalis* L.) eine besonders starke Digitaliswrkg. auf das Froschherz. Nach dem Verf. von RETZLAFF (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 240 [1902]. 561) wurde daraus *Gratiolin*, sehr bitteres krystallines Pulver (aus 50%ig. A.), bräunt sich bei 255° u. schm. bei 268 bis 269° (RETZLAFF gibt F. 235—237° an), dargestellt. Dieses ist jedoch nicht herzwirksam, sondern ungiftig wie auch das *Gratioligenin* u. das *Gratiogenin*. Extraktion der Droge mit k. W. u. weitere Aufarbeitung nach ROSENTHALER liefert ein herzwirksames Glykosid, das als *Gratiotoxin* bezeichnet wird, dem jedoch keine cumulative Wrkg. zukommt. — Bei den Liliaceen wurde ermittelt, daß in der Gattung *Ornithogalum* neben herzwirksamen auch indifferente Arten vorkommen. Außerordentlich starke Herzwrkg. mit 18000 FD pro g zeigte der alkoh. Soxhletextrakt der Zwiebel der in Südafrika beheimateten *Bowiea volubilis* Harv. Ein nach den Vorschriften des D. A. B. dargestelltes Infus der Zwiebel wies 53000 FD, eines aus getrockneten Blüten 110000 FD auf. 2 g getrocknete *Bowieablüten* wirken also auf den Frosch ungefähr so stark wie 1 g reines *Digitoxin*. Aus der Droge erhielt Vf. nach Vermischung



mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u. Extraktion mit Essigester 2 hochwirksame *Bowieglykoside* vom Typ des Scillarens, ein weißes amorphes, in Chlf. l. von einer Wirksamkeit von über 2 Millionen FD u. ein gelbbraunes, in Chlf. unl. von einer Wirksamkeit von rund 1600000 FD. Beide geben nicht die für alle bekannten herzwirksamen Glykoside außer Scillaren charakterist. Farbrk. von BALJET. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 273. 334—48. Juni 1935. Braunschweig, Techn. Hochsch., Pharmakognost. Inst.)

BEHRLE.

**Herbert Schindler und Thilla Möbus**, *Die Wirkung wässriger Auszüge von Arzneipflanzen auf Bacterium coli und Aspergillus niger*. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 50. 559—61. 17/4. 1935. Radebeul, Dr. Madaus & Co.)

DEGNER.

**C. Rohmann**, *Über die molekulare Löslichkeit des  $\frac{1}{3}$ -basischen Aluminiumacetats*. Übersicht über die bisher geltend gemachten Auffassungen bzgl. der kolloiden oder molekularen Zus. der „essigsäuren Tonerdelsg.“ u. über einschlägige Vers.-Befunde. pH-, Leitfähigkeits- u. E.-Depressionsmessungen sowie die Zus. der freiwilligen Ndd. nach  $\text{Al}:\text{CH}_3\text{COO} \sim 3:2$  deuten einheitlich darauf hin, daß die genannte Lsg. keine kolloide, sondern eine molekulare Lsg. ist, die im n. Konz.-Bereich das Al-Acetat in trimerer Form enthält u. auch beim Altern nicht in erheblichem Maße in ein kolloides  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sol übergeht. Einzelheiten der Beweisführung im Original. (Pharmaz. Ztg. 80. 493—95. 11/5. 1935. Jena, Univ.)

DEGNER.

—, *Neue Arzneimittel und Spezialitäten. Algolin-Tabletten* (C. 1931. II. 2479) bestehen aus Acid. acetylosalicyl. 72,0,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  14,0; Chinin. hydrochlor. 4,0 u. Acid. phenylethinolincarbo. — *Apondon* (CHEM. FABR. DR. JOACHIM WIERNIK U. CO. A.-G., Berlin-Waidmannslust): Thyreoidea u. Ergocholin „Diwag“ (C. 1932. II. 3916). Zur schonenden Entfettungstherapie. — *Asthma-Talan* (PHARMIFA LÖHR U. KELLER, Worms a. Rh.): Pulver aus Ephedrin 0,01; Sem. Strophanthi 0,02; Stib. aurant. 0,02; Aminophenazon 0,15; Theobromin. Coffein calc. benzyl. phthalic. 0,15; Quebracho 0,1. Bei cardialem u. bronchialem Asthma. — *L. P. C. Provagin* (DEUTSCHE LUPOCID-GES. MEINZER U. PETER, Karlsruhe): Mischung von Carvacrol, Chlorcarvacrol, Carvo-Chinonen, Eucalyptusöl u. Campher in alkoh. Lsg. Stark verd. zu Spülungen gegen Fluor u. Gonorrhoe. — *L. P. C. Psoriasis-Tropfen* (Herst. ders.): Sarsaparillkomposition „mit bewährter Wrkg. auf den Fettstoffwechsel“. — *Uroselectan B intravenös* (C. 1931. I. 1637) kommt jetzt in 20-ccm-Flaschen (statt Ampullen) in den Handel. — *Kodalgin* (S. BALLIN, Frankfurt a. M.): Tabletten aus Codein. phosphor. 0,01; Phenyl-dimethylpyrazolon 0,25; Phenacetin 0,25; Coffein 0,05. Analgeticum. — *L. P. C. Proderma-Seife* (DEUTSCHE LUPOCID-GES. MEINZER U. PETER, Karlsruhe): enthält Lecithin in feinsten Dispersion u. Chlorcarvacrol. Gegen Ekzeme, besonders Berufsekzeme. — *L. P. C. Provagin-Tabletten* (Herst. ders.): Spumanpräparat mit Carvacrol, Chlorcarvacrol, Salicyl u. Campher als Agentien. Gegen Fluor u. Gonorrhoe. — *Adinola-Mittel* (CHEM. LABOR. GERON, Berlin-Spandau): Sammelname für rein homöopath. Spezialitäten. — *Agesulf* wird jetzt nur noch in entfärbter Form geliefert, die Anfang des Jahres als Agesulf decoloratum neben der ursprünglichen (C. 1931. I. 1315) in den Handel war. — *Damox-Lebertran* (CHEM. LABOR. GERON, Berlin-Spandau): haltbar gemachter Lebertran mit minimal 500 Vitamin-A- u. 250 Vitamin-D-Einheiten (in ?, Ref.). — *Gerona-Spezialitäten* (Herst. ders.): homöopath.-biochem. Komplexmittel. — *Kampfer-Tafel Schering* (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., Berlin): Papptafel, die durch Einkerbungen in 10 Felder mit je einer festsitzenden Camphertablette unterteilt ist. Zum Schutz von Kleidungsstücken usw. gegen Motten. — *Muza-Pulver* u. *Muza-Tinktur* (CHEM. LABOR. GERON Berlin-Spandau): nicht näher deklarierte homöopath. Komplexmittel. — *Quadronal-Zäpfchen* (ASTA A.-G., CHEM. FABR. Brachwede) entsprechen 2 Tabletten (C. 1925. II. 214) à 0,5 g. — *Sediletten* (COR-MEDIA, CHEM.-PHARM. FABR., Mainz): Phenylallylmalonylharnstoff 0,03; Kal. Natrbromat 0,35; Chinin. hydrochlor. 0,05; Pyrazolon 0,03; P in homöopath. Dosis. Beruhigungsmittel in Oblatenform. — *Chinaemin* (HOFAPOTHEKE Freising): alkoh. Lsg. (bzw. Auszug!) von Chinarinde, Fe, Mn u. minimalen Mengen P u. Pflanzenextrakte. Gegen Anaemien. — *Neiolin-Gletschersalbe* (nach Vorschrift von Apotheker NEY (HAGEDA A.-G., Berlin): wirksames Agens ist „Ziphasol“, eine Zn-Phenol-Bi-Verb. Schutzmittel gegen Schädigung der Haut durch kurzwellige UV-Strahlen: — *Paradentosan* (SAGITTA-WERK G. M. B. H., München 2 SW): Lsg. von Fruchtsäuren, Aldehyd, Myrrhe, A., Corrigentien. Bei Gingivitis marginalis, Parodontose, sensiblen Dentin usw. (Pharmaz. Ztg. 80. 299. 311—12. 324. 340. 30/3. 1935.)

HARMS.



—, *Neue Arzneimittel und Spezialitäten*. Halodin-Öl (CHEM. LABOR. GERON, Berlin-Spandau): Vegetabil., phosphor- u. vitaminreiches Öl. Tonikum. — *Hormolantin* („LABOPHARMA“, DR. LABOSCHIN G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg), C. 1931. II. 2480, wird in neu standardisierter Form herausgebracht (enthält die unspezif. gonadotropen Hormone des Hypophysenvorderlappens). Ampullen mit 100 u. 500 Einheiten. — *Novalgin-Chinin* (I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES., Leverkusen a. Rh.): Chem. gebundene Novalgin-Chininkombination. 1 Dragee = 0,15 g phenyldimethylpyrazolonmethylaminomonomethansulfosaures Na u. 0,1 g phenyldimethylpyrazolonmethylaminomethansulfosaures Chinin (= 0,05 g Chinin). Zur Kupierung u. Therapie aller Erkältungskrankheiten, besonders der Grippe, bei Schmerzzuständen aller Art. Prüfungsvorschriften s. Original. — *Adam* (RÖBEL & FIEDLER, CHEM. FABR. G. M. B. H., Leipzig): Glycerinrasierseife in Tuben. — *Certosed* (SAGITTA-WERK G. M. B. H., München): Fl. Beruhigungs- u. Schlafmittel aus Extr. Valerianae, Extr. Visci, Extr. Papaveris, Tet. Strophanthi u. Chloralhydrat. — *Clabin* (Horst. ders.): Kombination von Colloidum salicylatum, Colloidum resorcinatum u. Acidum salicylicum. Bei Hühneraugen u. Hautverhärtungen. — *Gruemonal* (Herst. ders.): Geschmackfrei gemachtes Ricinusöl. — *Ha-We-Dra* (HENSELWERKE, Bad Cannstatt): Pflanzliches Laxans. — *Sanapect* (FRANZ KUHLE, CHEM.-PHARM. PRÄPP., Köln a. Rh.): Extr. Thymi fluid., Sirup Althaeae, Elixir e Succo Liquir., Kal. sulfoguaiaecolic. Expectorans. — *Ikastear* (SAGITTA-WERK G. M. B. H., München 2 SW): Einreibung gegen Struma, Exsudate u. entzündliche Prozesse mit KJ u. Sapo natr. Sagitta. — *Neuramag-Zäpfchen* (CHEM. FABR. TEMPELHOF A.-G., Berlin): Neuramag (C. 1927. I. 2929) in Zäpfchen. — *Tussedat-Tropfen* (SAGITTA-WERK G. M. B. H., München): Einfache Form: Extrakte von Castanea vesca, Drosera, Primula u. Thymus, Acid. benzoic., Br-Salze u. 0,35% Ephedrin. Die verstärkte Form enthält an Stelle des Ephedrins 0,8% Äthylmorphin. Bei Pertussis u. Husten. Vgl. C. 1930. II. 1732. — *Vinococet* (CHEM. WERK DR. KLOPPER G. M. B. H., Dresden-A. 20) sind Auszüge aus Heilpflanzen mit Wein, der Auszüge aus schleimgebenden Pflanzen als Schutzkoll. enthält. *Vinococet Cardiacum*: Crataegus oxyacanth., Menyanthes trifol., Nasturtium off., Humulus Lupul., Allium ursin., Marrub. alb., Leonur. card. Herztonikum. — *Vinococet Cholereticum*: Capsella Bursa past., Orthosiphon stamin., Cnicus benedict., Alpina off., Gentiana lutea. Bei Erkrankungen der Gallenblase u. -wege. — *Vinococet Nephricum*: Lam. alb., Polygon. avicul., Acorus calam., Solidago virgaurea, Geran. Robert., Arctostaphyl. Uvae Ursi, Borrage off. Bei Nierenaffektionen. — *Vinococet Diureticum* veg.: Ononis spinos., Petroselin. sativ., Levistic. off., Bryonia alba, Rosmarinus off., Phaseol. vulg. Bei Wassersucht. — *Vinococet Antiscleroticum*: Drosera rotundifolia, Rosa canina. Bei Arteriosklerose, Gicht, Rheuma. — *Vinococet Phthisicum*: Achillea Millefol. Pulmonaria off., Galeopsis ochroleuca, Inula Helen. Bei Tuberkulose. — *Vinococet Pectorans*: Levistic. off., Tussilago Farfara, Inula Helen., Thymus vulg., Plantago lanceol., Verbascum. Bei Laryngitis, Bronchitis, Asthma usw. — *Vinococet Anticystiticum*: Sorb. Aucuparia, Herniar. glabra, Verbena off., Fragaria vesca, Cochlearia off., Betula verr., Arctostaphyl. Uvae Ursi, Carex, Lam. alb. Bei katarrhal. Erkrankungen der Harnwege, Blasenschwäche usw. — *Vinococet Spasmolyticum*: Matricaria chamom., Achillea Millefol., Mentha pip., Gentiana lutea. Bei Krampfstörungen, besonders des Magens usw. — *Vinococet Uterinum*: Polygon. hydropip., Crataegus oxyac., Alchemilla vulg., Rhamnus frang., Achillea Millefol., Matricaria cham. Bei Adnexerkrankungen, Dysmenorrhoe usw. — *Vinococet Antidiabeticum*: Vaccinium Myrtill., Potentilla torment., Junip. commun., Taraxac. off., Rubus fruticos. — *Vinococet Lactagogum*: Anethum grav., Galega off., Polygala amara, Carex aren. Zur Steigerung der Milchabsonderung stillender Mütter. — *Adepdelen* (ADEPDELEN-VERTRIEB ADOLF ERDMANN, Berlin-Schöneberg): Ureaborat (Harnstoff + Borsäureverb.), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> u. Corrigentien. Die Sulfate sollen die Ausscheidung der B(OH)<sub>3</sub> beschleunigen. Entfettungsmittel. — *Arbuz* (DR. SCHWAB G. M. B. H., München 13): 90% Milchsaft aus Carica Papaya L., 10% Zusätze, die eine schnellere Lsg. sichern, in Tabletten von 0,1 g. Durch pflanzliche Aktivatoren ist der getrockneten Droge („Handelspapain“) die starke proteolyt. Kraft wiedergegeben, die die frische Frucht aufweist (Abbau der Eiweißstoffe über Peptone hinaus bis zu den Aminosäuren). Bei Verdauungsstörungen. — *Eupragin* (CHEM. FABR. ÄTHYLIA G. M. B. H., Mainz): Lsg. von 4,8% Natr. sulf. u. 1% Kal. Natr. tart. Zur Injektion bei Ischias, Lumbago u. Muskelrheumatismus. Ampullen zu 5 u. 10 ccm. — *Ferfersan* (DR. OEHREN & CO., CHEM.-PHARM. LABOR., Berlin SW 61): Fe- u. Ca-Verbb. mit Extrakt aus dem tranfreien Anteil der Fischleber. Das Fe ist in Form des leicht resorbier-



baren Ferroform enthalten. Tropfflaschen zu 50 g. Bei Bleichsucht, Rachitis, Schwächezuständen usw. — *Pertussin-Zäpfchen* (E. TAESCHNER, CHEM.-PHARM. FABR., Potsdam): Für Erwachsene (2 g): Pertussinbalsam (C. 1928. II. 916), Extr. Thymi (TAESCHNER) sicc., Ephedrin. hydrochlor. u. Extr. Lobeliae. Für Kinder (1 g): Pertussinbalsam, Chinin. dihydrochlor. caramid., Acid. phenyläthylbarbitur. mit etwas Extr. Bellad. sicc. Bei Bronchitiden, zur Unterstützung bei Pneumonie usw. — *Scottin* (SCOTT & BOWNE G. M. B. H., PHARM. FABR., Frankfurt a. M.): Standardisiertes Vitaminpräparat aus Heilbutterbutter. Hauptbestandteil der Präparate ist Ol. Hippoglossi mit 50 000 internationalen Vitamin-A-Einheiten u. 3000 internationalen Vitamin-D-Einheiten je g. *Scottin-Pillen* enthalten 4250 A-Einheiten u. 250 D-Einheiten. *Scottin-Flüssigkeit* ist Ol. Hippoglossi in Tropfflaschen zu 5 ccm. 1 Tropfen = 0,025 g = 1160 A. u. 70 D-Einheiten. Standardisierungsmethode s. Original. (Pharmaz. Ztg. 80. 355. 369. 381—82. 405—06. 17/4. 1935.) HARMS.

**F.-E. Raurich-Sas**, *Bestimmung von Hexamethylentetramin, von Piperazin, von Dimethylpiperazin u. deren Gemischen in komplexen Arzneimitteln. Gewichtsanalyse des Äthylendiamins*. Wenn ein Urotropinpräparat Glycerin oder Zucker enthält, ist die übliche Extraktion mit Chlf. oder Aceton nicht anwendbar. Vf. empfiehlt, eine Probe des zu untersuchenden Arzneimittels (mit maximal 0,05 g Formin) 2 Stdn. im Kolben am Rückflußkühler mit ca. 2 g  $\text{AgNO}_3$  u. (zur Pufferung) ca. 5 g  $\text{CaCO}_3$ , zu erhitzen, den gebildeten Ag-Spiegel u. das restliche  $\text{CaCO}_3$  mit W. abzuwaschen, den Rückstand mit 5%ig. HCl zu behandeln, worauf man das reduzierte Ag mit 6%ig.  $\text{NH}_3$  behandelt, um AgCl zu lösen; aus der gewogenen Menge an reduziertem Ag ergibt sich durch Multiplikation mit 0,0541 die Urotropinmenge. Auch dieses Verf. ist in Ggw. von Glycerin oder Kohlehydraten nicht anwendbar. — Die Urotropinbest. nach FOUCRY (C. 1934. II. 2869) wird von Äthylendiamin, Piperazin, u. Dimethylpiperazin gestört, die analoge Doppelsulfate mit  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  liefern ( $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{R}$ ). Für die Arzneimittelanalyse ist dies von Bedeutung, weil Piperazin u. Licetol gemeinsam mit Urotropin in Präparaten vorkommen, u. zunächst nur als Summe bestimmt werden können (Dimethylpiperazin kann aus der in Licetol gebundenen Weinsäure ermittelt u. abgezogen werden). — Die Fällung von Äthylendiamin mit  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eignet sich zur quantitativen Best. als  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_2 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  mit dem Umwandlungsfaktor 0,0965; die günstigste A.-Endkonz. beträgt 80%. (An. Soc. españ. Fisica Quim. 32. 979—84. Sept./Okt. 1934. Madrid, Techn. pharmakobiolog. Inst.) R. K. MÜLLER.

**Chemische Fabrik Tempelhof Akt.-Ges.**, Berlin, *Herstellung einer zur Injektion geeigneten Calciumsalzlösung* gemäß Pat. 602711, dad. gek., daß man gluconsaures Ca in Ggw. von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zur Lsg. bringt. Z. B. werden in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  4 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  u. 20 g Ca-Gluconat in der Wärme gel. Nach dem Abkühlen fallen nur 0,6 g Ca-Gluconat aus, dagegen ohne  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Zusatz 18 g. (D. R. P. 614 337 Kl. 30h vom 19/12. 1933, ausg. 7/6. 1935. Zus. zu D. R. P. 602 711; C. 1934. II. 3792.) SCHINDLER.

**Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges.**, Radebeul-Dresden, *Erhöhung der antemetischen Wirkung von schwerlöslichen Salzen, insbesondere Oxalaten, der Ceriterden*, dad. gek., daß man sie in kolloidale Form überführt. Dies geschieht durch Behandeln mit Salzen mehrbas. Oxyssäuren, z. B. Na-Tartrat oder Na-Citrat. Die Ausfällung der swl. Salze erfolgt in Ggw. von Schutzkolloiden, z. B. Gummi arabicum, Eiweißspaltungsprodd. u. dgl. Z. B. wird 1 (Teil) frisch gefälltes Ceriterdenoxalat mit 0,05 Na-Citrat, 0,1 20%ig. NaOH, 1 Gummi arabicum u. 1,5 W. vermahlen. Man erhält eine koll. Lsg. Weitere Beispiele für Cer-, Didym- u. Lanthanoxalat. Anwendung zur Verminderung des Brechreizes bei Schwangerschaft. (Oe. P. 141 647 vom 9/2. 1934, ausg. 10/5. 1935. D. Priorr. 8/3. u. 29/3. 1933.) SCHINDLER.

**Abbott Laboratories**, North Chicago, Ill., übert. von: George W. Raiziss, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Mercurierung von Nitro-p-kresol*. Die Behandlung von Nitro-p-kresolen mit Hg-Acetat in Ggw. von Essigsäure erfolgt in der gleichen Weise wie bei A. P. 1 928 436; C. 1934. I. 248 u. A. P. 1 953 263; C. 1934. II. 2103. Aus 2-Nitro-p-kresol erhält man 1-Methyl-4-oxy-2-nitro-5-acetoxymercuribenazol bzw. -3,5-di-acetoxymercuribenazol. Aus 3-Nitro-p-kresol entsteht 1-Methyl-4-oxy-3-nitro-5-acetoxymercuribenazol. Durch Abspaltung der Acetylgruppe gehen die Verb. in die Anhydride über. Die Prodd. schm. nicht unter 300°. Sie dienen als baktericide Mittel. (A. P. 1 985 949 vom 7/12. 1931, ausg. 1/1. 1935.) NOUVEL.







halb des Rückflußkühlers einen nach unten führenden Ansatz *B* hat; durch diesen fließt der Rücklauf in den als Extraktionsgefäß dienenden Dest.-Kolben mit hoch angesetztem, als Überlauf zum Siedegefaß führendem seitlichem Rohr. Durch *B* geht ein Rührer, der den Rücklauf im Extraktionskolben sofort in feine Verteilung bringt, wobei jedoch darauf zu achten ist, daß nahe dem Überlauf eine genügend hohe Schicht an reinem Extraktionsmittel bestehen bleibt. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1523—25. Nov. 1934. Lyon, Univ., Lab. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**F. E. Raurich-Sas**, *Ein neuer Apparat zur Schwefelwasserstoffdarstellung*. (Vgl. MONTEQUI, C. 1934. II. 1809; MARTIN, C. 1935. I. 2049.) Die  $H_2S$ -Darst. findet bei der neuen Anordnung, die eine Modifikation des KÜSTERSchen App. ist, in drei Gefäßen mit je ca. 8 Liter Inhalt statt, die mit ca. 15 kg geschmolzenem  $FeS$  beschickt werden. Die verd.  $HCl$  (1:3) wird in dem obersten der drei Gefäße je nach Bedarf erneuert. Die drei Gefäße sind durch ein Pb-Rohr mit einem Gasometer verbunden, in dem mit Mineralöl hydraul. Verschuß bewirkt wird. Von dem Pb-Rohr geht das Gas durch Waschflaschen nach DRECHSEL in die 12 Gasentnahmerohre. (An. Soc. españ. Física Quim. 32. 1007—10. Sept./Okt. 1934.) R. K. MÜLLER.

**Fonseca Costa**, *Neue Methode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur*. Für die Unters. von Rkk. mit verhältnismäßig geringer Rk.-Geschwindigkeit wird die Registrierung von Druck, Temp. u. Zeit ( $p$ ,  $t$ ,  $\Theta$ ) mit einem modifizierten App. nach LE CHATELIER-SALADIN („Thermowaage“) empfohlen, wobei eine Torsionswaage mit Spiegel verwendet u. damit die Anzeige des Thermoelementes Pt-PdAu auf eine photograph. Platte projiziert wird. Als Beispiel einer Unters. nach dieser Methode wird diejenige der Dissoziation von  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  für sich u. im Gemisch mit  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  u. der Röstung von Kaffee beschrieben. (Ann. Acad. brasil. Sci. 7. 57—62. 3 Tafeln. 31/3. 1935.) R. K. MÜLLER.

**W. E. Schmid**, *Ein Kleinröntgenapparat für Feinstrukturuntersuchung*. Ein neuer Kleinröntgenapp. (Hersteller: SIEMENS & HALSKE) für Laboratoriumszwecke wird beschrieben u. abgebildet. Leistung etwa 450 Watt; 3 Hochspannungsstufen von 30, 37 u. 45 kV Scheitelwert; regelbare Röhrenstromstärke. Spezialröntgenröhre mit 3 Fenstern. Aufnahmegeräte in 35 mm Abstand vom Brennfleck. — Für Unters. an großen Objekten wird über ein Gummikabel eine bewegliche, hochspannungssichere Röhrenhaube angeschlossen. (Z. techn. Physik 16. 115—19. 1935. Berlin, SIEMENS & HALSKE A.-G., Wernerwerk M. Lab. f. Röntgenwerkstoffprüfung.) SKALIKS.

**H. Hamperl**, *Fluoreszenzmikroskopie*. Vf. beschreibt die Anwendung ultraviolett Lichtes beim Mikroskopieren; es gelang, zahlreiche Zellunters. durchzuführen u. die neue Methode verspricht bei weiterem Ausbau gute Resultate herbeizuführen. (Arch. Pathology 19. 838—39. Juni 1935.) BAERTICH.

**Helmuth Kulenkampff**, *Ein einfaches registrierendes Mikrophotometer*. Anleitung zum Selbstbau. Konstruktionseinzelheiten s. Original. (Physik. Z. 36. 56—59. 15/1. 1935. München, Techn. Hochschule, Phys. Inst.) RÖLL.

**Fr. Goos und P. P. Koch**, *Ein Mikrophotometer mit Projektionseinrichtung*. Bemerkung zu einer Veröffentlichung von H. v. Oehmcke. (Vgl. C. 1934. I. 3496.) Prioritätsanspruch. (Z. techn. Physik 16. 122—23. 1935. Hamburg.) SKALIKS.

**F. S. Cotton**, *Eine Abänderung für Sauerstoffabsorption bei der Gasanalyse*. Die von dem Vf. beschriebene Apparatur soll eine wirksamere Kontaktwrg. zwischen Gas u. Absorptionsfl. — Pyrogallol — hervorrufen u. die Zahl der für die Durchführung der vollständigen Analyse notwendigen Handgriffe sehr verkleinern. (J. Lab. clin. Med. 20. 1084—87. Juli 1935.) BAERTICH.

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**B. A. Ssossnowski**, *Potentiometrisches Titrieren des Eisens in Erzen*. Methodik der potentiometr. Titration von Fe in Erzen. Angaben über die Ausführung der Best., die Best.-App. u. die Vorzüge der Methode. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 605—06. 1934.) HOCHSTEIN.

**G. G. Bogdanow**, *Jodometrische Schwefelbestimmung in Stählen und Gußeisen mittels Verbrennung*. In ein Adsorptionsgefäß wird W., einige Tropfen Stärke u. 4—5 Tropfen J gegossen. Die Einwaage wird auf einem Schamotteschiffchen in einem Marsöfen unter Hindurchleiten von  $O_2$  verbrannt u. die Verbrennungsgase in das Absorptionsgefäß geleitet. Hierauf erfolgt die jodometr. Titration der sich bildenden  $H_2SO_4$ . Es wird durch diese S-Best. ein gleich guter Genauigkeitsgrad erreicht wie bei der S-Best. nach HOLTHAUS. Die Best. eignet sich infolge der Kürze der Best.-



Dauer für Schnellbestst. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 613—14. 1934.) HOCHSTEIN.

**J. J. Lurje**, *Bestimmung von Titan in Eisenmetallen*. Lsg. der Roheisen- oder Stahlprobe in kochender HCl. Ohne Fe zu oxydieren, filtriert man den unl. Rückstand ab, wäscht ihn mit h.  $H_2O$  u. dazugesetzter HCl bis zur Entfernung von Fe aus. Der Rückstand enthält gewöhnlich den größeren Anteil der Probe an Ti, nämlich jenen, der im Metall im gebundenen Zustand vorlag. Somit bietet die Best. die Möglichkeit, festzustellen, in welchem  $\%$ -Geh. Ti im Metall gebunden u. ungebunden vorlag. Die Lsg. oder das Filtrat versetzt man mit 4 $\%$ ig. Alaun, erwärmt bis 90° u. gießt vorsichtig bis zum Beginn der Ausfällung  $NH_3$  zu. Den Nd. löst man durch HCl, füllt mit h.  $H_2O$  auf, setzt  $Na_2S_2O_3$  zu, kocht bis zum Entweichen von  $SO_2$  ein u. filtriert den Nd., der das gesamte Ti u. unbedeutende Mengen an Fe enthält, ab. Der Nd. wird im Pt-Tiegel zur Entfernung von C geglüht, mit HF u.  $H_2SO_4$  behandelt u. bis zur Trockenheit eingedampft. Der trockene Rückstand wird mit  $K_2S_2O_7$  geschmolzen, darauf in  $H_2SO_4$  gelöst u. Ti auf üblichem Wege colorimetr. bestimmt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 1127—28. 1934.) HOCHSTEIN.

**P. P. Rudnikow**, *Das Problem der Extraktion von Vanadium auf metallurgischem Wege aus Titanmagnetitserzen der Karelschen autonomen Republik*. Charakterist. Zus. der in Karelien vorkommenden Titanmagnetitserze sowie Angaben über die Mächtigkeit der Erzlagerstätten. Resultate der vorläufigen Berechnungen über die Ausbeute an Erzen. Erschmelzung von V-haltigem Roheisen aus diesen Erzen in Elektroöfen. Verss. über Herst. von Schmelzungen aus Konzentraten, die durch magnet. Anreicherung gewonnen waren. Aussichten über Erlangung billiger elektr. Energie u. Selbstkosten der Hütten beim Erschmelzen des Roheisens in Elektroöfen. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgija] 6. 339. 346. 1934.) HOCHSTEIN.

**S. M. Gutman und T. W. Piradjan**, *Eine elektrometrische Schnellmethode zur Bestimmung des Vanadiums in Schlacken*. Feinzerkleinerte Schlacke wird in einem Fe- oder Ni-Tiegel mit  $Na_2O_2$  geschmolzen. Auslaugung der Schmelze mit  $H_2O$  u. sodann ca. 10 Min. Kochen zur Zerstörung von  $H_2O_2$ . Hierauf wird mit  $H_2SO_4$  neutralisiert. In die h. Lsg. wird tropfenweise bis zur Klärung Oxalsäure zugesetzt. Hierauf wird eine 2,5 $\%$ ig.  $KMnO_4$ -Lsg. bis zur schwachrosa Färbung zugegeben, um teilweises reduziertes V wieder zu oxydieren. Ein geringer Überschuß an  $KMnO_4$  wird durch etwas Oxalsäure zerstört, die Lsg. abgekühlt u. darauf titriert. Nach dieser Best.-Methode kann V in Schlacken innerhalb von 35—40 Min. bestimmt werden. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 194—96. 1934.) HOCHSTEIN.

**L. N. Monjakowa**, *Über die Persulfatmethode zur Bestimmung des Vanadiums*. Eine Unters. der Persulfatmethode zur V-Best. in Stählen führt zu dem Schluß, daß diese Methode bei geringen V-Gehh. in niedriglegierten Stählen zufriedenstellende Ergebnisse liefert, jedoch bei hohen V-Gehh. u. besonders bei Anwesenheit von Cr u. W nicht zu empfehlen ist. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 197—99. 1934.) HOCHSTEIN.

**J. Malý**, *Über die Analyse von Vernickelungssalzen*. Vf. gibt einen Überblick über die Methoden der Best. von  $Ni^{++}$ , Alkalien,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $Cl^-$ ,  $BO_3^{--}$ , W. u. Glühverlust in den für Vernickelungsbäder verwendeten Gemischen u. die Berechnung der Analyse. Die Analyse läßt sich wesentlich vereinfachen, wenn die Löslichkeit der  $H_3BO_3$  in Ä. berücksichtigt wird: 10 g Gemisch werden im SOXHLET-App. 3 Stdn. mit Ä. extrahiert, der Extrakt eingedampft, der Rückstand in h. W. gel. u. die Lsg. nach Erkalten mit Methylorange versetzt; bei Rotfärbung wird die freie  $H_2SO_4$  mit 0,1-n. Lauge titriert, nach Zusatz von 5 cem Glycerin wird ebenfalls mit 0,1-n. Lauge  $H_3BO_3$  titriert. (Chem. Listy Vědu Průmysl 29. 24—26. 25/1. 1935.) R. K. MÜLLER.

**F. I. Trischin**, *Eine schnelle Bestimmungsmethode für Quecksilber*. Vf. gibt ein Verf. zur Best. von Hg in Ggw. aller anderen Metalle in 2 Ausführungen (a u. b) an, wobei er die mit Bromwasser oxydierte Lsg. versetzt mit a)  $NaOH + Na_2S$ : (Nd. von Fe, Mn usw.) Filtrat:  $Hg + konz. HCl \rightarrow HgS$  (schwarzer Nd.); hierbei stören Sb, Sn, Ag. b)  $KJ + NaOH$ : (Nd. von Fe usw.) Filtrat:  $Hg$  usw. +  $Na_2S$ : (Nd.: Pb, Zn usw.) Filtrat:  $Hg + HCl \rightarrow HgS$  (schwarzer Nd.). Als Zeitdauer der Best. werden 4—5 Min. angegeben. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sscr. B. Shurnal prikladnoi Khimii] 7. 1282—84. 1934.) HOEHNE.

**J. Guzmán und A. Sarabia**, *Elektroanalyse und Makroelektroanalyse des Kupfers mit drei Elektroden*. (Vgl. C. 1935. I. 2050.) Nach dem früher für die Best. anderer



Ionen beschriebenen Verf. kann auch Cu durch Elektroanalyse mit „Indicatorpotential“ vorteilhaft bestimmt werden. Die Kathoden sind aus Cu-Drahtnetz, die Anoden aus Fe-Draht von 2 mm, der 2—3-fach verflochten ist, um die anod. Stromdichte herabzusetzen. Die Analyse wird in ammoniakal. Lsg. in Ggw. von  $\text{HNO}_3$ , Ameisen-, Bor-, Essig-, Oxal- oder Citronensäure oder in salpeter-, schwefel- oder salpeter- + ameisens-, phosphor- oder essigsäurem Medium ausgeführt; das Indicatorpotential ist in allen Verss. 750 mV. Die Makroelektroanalyse unter Verwendung von mehr als 1 g Metall wird ebenfalls in den genannten ammoniakal. Lsgg. untersucht. (An. Soc. espñ. Fisica Quim. 32. 910—17. Sept./Okt. 1934. Madrid, Nat. Inst. f. Physik u. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

**J. Guzmán und G. García**, *Elektroanalyse und Makroelektroanalyse des Nickels mit drei Elektroden*. (Vgl. C. 1934. I. 2950 u. vorst. Ref.) Bei der elektroanalyt. Ni-Best. mit Hilfelektrode verwenden Vff. Messingkathoden u. Anoden aus passiviertem Fe. Die Abscheidung von 0,2 g Ni mit Indicatorpotential 950 mV (entsprechend 0,02 mAmp.) erfordert nur 12 Min. Die Unterss. werden ausgeführt in ammoniakal. Lsg. in Ggw. von  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Ameisen-, Essig- oder Oxalsäure. In denselben Medien kann auch die Makroelektroanalyse zur Abscheidung von mehr als 1 g Ni ausgeführt werden, wobei das angewandte Indicatorpotential 1085 mV (entsprechend 0,038 mAmp. an dem über einen Widerstand von 25000  $\Omega$  geschlossenen Milliampereometer) beträgt. Die Kathoden aus Messingdrahtnetz haben gegenüber denen aus Cu-Drahtnetz den Vorteil, daß das Gewebe leichter erhältlich ist. Die Fehler liegen bei etwa 20/100. (An. Soc. espñ. Fisica Quim. 32. 923—30. Sept./Okt. 1934. Madrid, Nat. Inst. f. Physik u. Chemie.)

R. K. MÜLLER.

**Vladimir Majer**, *Über den mikroanalytischen Ursprungsnachweis von Stoffen*. Beschreibung des Verf. von I. u. W. NODDACK (C. 1935. I. 1029) u. seiner Anwendungsmöglichkeiten. (Chem. Obzor 10. 28—29. 28/1. 1935.)

R. K. MÜLLER.

#### c) Medizinische und toxikologische Analyse.

**R. Coquoin und R. Lupu**, *Mikrobestimmung der Acetessigsäure in Körperflüssigkeiten*. Vff. bestimmen die Acetessigsäure nach einer für diese Säure spezif. Rk., wonach dieselbe in Ggw. dehydrierender Mittel sich mit Phenolen unter Bldg. von  $\beta$ -Methylcumarinen kondensiert; die fluoreszierende Eig. dieser Verb. benutzen Vff. zur quantitativen Best. Die prakt. Durchführung in Blut u. Harn bleibt einer späteren Mitteilung vorbehalten. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 109. 801—03. 1932.)

BAERTICH.

**R. N. Harger**, *Eine einfache Mikromethode zur Bestimmung von Alkohol in biologischem Material*. Vf. beschreibt eine Mikromethode zur Best. von A. in biol. Material. Die Methode gibt befriedigende Ausbeuten, wenn 0,5—0,02 mg A. vorliegen. Es liegt eine abgeänderte Bichromatmethode vor, wobei der Überschuß von Bichromat mit  $\text{FeSO}_4$  in Ggw. von Methylorange titriert wird. Es läßt sich nach der gleichen Methode auch Methanol bestimmen. (J. Lab. clin. Med. 20. 746—51. April 1935.)

BAERTICH.

**Herbert Elhel**, *Untersuchungen zur Verwertbarkeit der Blutalkoholbestimmung nach Widmark*. Desinfektion der Haut mit A., Ä. oder Jodtinktur vor einer Blutentnahme zur Blut-A.-Best. verursacht, wenn das Blut durch einfachen Einstich u. Füllung der Capillaren entnommen wird, Fehler, die das Resultat der Best. in einer großen Zahl der Fälle wertlos machen. Dagegen verursachte unsachgemäße Hautreinigung bei Venenpunktion keine Fehler. Der Blut-A.-Geh. des Serums erwies sich als nicht unbedeutend höher als der des Vollbluts. Wird das Analysenresultat einer Best. im Serum durch 1,2 dividiert, so ergibt sich mit genügender Genauigkeit der entsprechende Vollblutwert, der allein als Ausgangswert für die Berechnung nach der Formel von WIDMARK dienen darf. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 25. 124—29. 25/7. 1935. Göttingen, Univ., Inst. f. gerichtl. Med.)

FRANK.

**Yoshitaka Uga**, *Die Blutegelmethode in der Blutanalyse; eine neue Mikromethode. 4. Bestimmung des Blutnatriums*. (3. vgl. C. 1934. I. 1680.) Parallelbest. des Na in Blutproben, die mittels Kanüle bzw. mittels Blutegels entnommen worden waren, ergaben eine Differenz von  $\pm 3,3\%$ . (Tohoku J. exp. Med. 24. 324—25. 1934. [Orig.: engl.])

BAERTICH.

**Mitsuru Hasegawa**, *Die Blutegelmethode in der Blutanalyse; eine neue Mikromethode. 5. Bestimmung des Blutharnstoffs*. (4. vgl. vorst. Ref.) Parallelbest. des Blutharnstoffs in Blutproben, die mittels Kanüle bzw. mittels Blutegel entnommen



worden waren, ergeben eine Differenz von  $\pm 5\%$ . (Tohoku J. exp. Med. **24**, 326—28. 1934. [Orig.: engl.] BAERTICH.

**Harold Blumberg und T. F. Mc Nair Scott**, *Die quantitative spektrographische Bestimmung von Blei im Blut und ihre Bedeutung bei der Diagnose von Bleivergiftungen*. Vff. bestimmten die Menge Pb im gesunden u. vergifteten Zustande durch Analyse bei 36 Fällen klin. Vergiftung u. aus dem Studium von über 200 Kontrollproben. Mengen von 0,005—0,1 mg pro 100 cem werden als nicht patholog. Blutbleiwerte klin. negativ betrachtet u. schließen somit eine Bleivergiftung als diagnost. Befund aus. Dagegen sind schon Werte von 0,1—0,2 mg pro 100 cem als klin. positiv zu betrachten u. die Mehrzahl der klin. beobachteten Bleivergiftungen weisen Mengen von 0,2—0,5 mg pro 100 cem auf. Patholog. Blutbleiwerte bleiben 6—12 Monate nach der Vergiftung bestehen, besonders im Kindesalter. Vff. besprechen die spektrograph. u. chem. Methoden bei der Feststellung der Bleivergiftung. (Bull. Johns Hopkins Hosp. **56**, 276—93. Mai 1935.) BAERTICH.

**Ernst Edens**, *Über die Auswertung von Digitalispräparaten am Menschen*. Vf. führt schon früher (C. 1933. II. 2701) gegebene Richtlinien zur Wertbest. von Digitalispräparaten am Menschen weiter aus. Die zu vergleichenden Präparate müssen genügend lange Zeit gegeben werden. Störungen der Schlagfolge (Bigeminie, Leitungshemmungen) sind kein eindeutiger Maßstab für die Stärke der Digitaliswrkg. Die Herzwrg. des Digitalis ist vom Zustand des Herzens abhängig, ebenso wird aber auch die Kreislaufwrg. des Digitalispräparates durch den Zustand des Kreislaufes bestimmt. Zum Schluß werden die Wirkungswerte verschiedener Digitalispräparate gebracht. (Klin. Wschr. **14**, 414—17. 23/3. 1935. Düsseldorf.) MAHN.

**John F. Wilkinson und Walter Deutsch**, *Der „Methämoglobintest“ für die Bestimmung der antianämischen Wirksamkeit von Leberextrakten*. Vff. prüften den Methämoglobintest von DUESBERG u. KOLL für die Auffindung des antianäm. Prinzips in Leberextrakten an einer großen Serie von Extrakten u. verglichen ihn mit den Ergebnissen des klin. Tests an Perniciosafällen im Rückfallstadium. Zwischen hämopoet. Aktivität, wie sie der klin. Test ergibt, u. der Fähigkeit, Methämoglobin zu bilden, besteht keinerlei Beziehung. Durch vorsichtiges Erhitzen ist es möglich, das antianäm. Leberprinzip zu zerstören, während das methämoglobinbildende Prinzip kaum verändert erhalten bleibt. Das antianäm. Leberprinzip ist nicht ident. mit dem methämoglobinbildenden Faktor u. kommt unabhängig von ihm vor. Methämoglobin wird in etwa 15—20% der Leberextrakte unabhängig von ihrer therapeut. Aktivität gebildet. Der Methämoglobintest von DUESBERG u. KOLL zeigt nicht die Ggw. oder das Fehlen des antianäm. Wirkungsvermögens von Leberextrakten für die Behandlung der perniciosen Anämie an, der klin. Test bleibt vorläufig noch die einzige zuverlässige Methode der Prüfung. (Klin. Wschr. **14**, 926—28. 29/6. 1935. Manchester, Department of Clinical Investigations and Research, University.) FRANK.

**Soc. de Prospection Electrique Procédés Schlumberger**, Paris, *Geologische Erforschung von Erdformationen*. In ein Bohrloch wird W. gegossen. Das W. sickert durch die Wände des Bohrlochs wie durch ein Filter u. löst dabei die vorhandenen Stoffe, z. B. Baryte. Es entsteht eine Potentialdifferenz zwischen dem W. im Bohrloch u. der Erde, die mittels einer an einem isolierten Kabel ins W. gesenkten Elektrode gemessen werden kann. Die Potentialdifferenz kann einige 100 mV betragen, je nach der Tiefe der versenkten Elektrode u. läßt Rückschlüsse auf die Zus. des Erdreichs zu. Nach Pat. 20 483 wird statt W. eine chem. Fl. bekannter Zus. in das Bohrloch gegossen, gemessen u. dann, nach Füllung des Bohrlochs mit einer Fl. anderer Zus., die Messung wiederholt. Es wird z. B. bei der zweiten Messung l. Hg-Salz zugesetzt. Aus der Differenz der gemessenen Werte kann wiederum auf die Zus. des Erdreichs geschlossen werden. (Ind. PP. **18 660** vom 12/1. 1932, ausg. 17/9. 1932 u. **20 483** [Zus.-Pat.] vom 2/1. 1934, ausg. 10/11. 1934.) ROEDER.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**Lamnot Du Pont**, *Menschliche Bedürfnisse und die chemische Industrie*. Übersicht über die 3 Perioden der geschichtlichen Entw. der chem. Industrie: I. Schwerchemikalien. II. Synthet. organ. Industrie. III. Neue Materialien u. neue Absatzmöglich-



keiten. (Ind. Engng. Chem. 27. 485—93. Mai 1935. Wilmington [Del.], E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.) SKALIKS.

Alfred H. White, *Wissenschaftliche Grundlagen der amerikanischen chemischen Industrie*. (Ind. Engng. Chem. 27. 498—500. Mai 1935. Ann Arbor [Mich.], Univ. of Michigan.) SKALIKS.

F. J. E. China, *Einige praktische Betrachtungen zur Herstellung von Emulsionen*. Vf. erläutert am Beispiel einer Mineralöl-W.-Emulsion die bei der Herst. von stabilen Emulsionen in Emulgiermaschinen in Frage kommenden Gesichtspunkte, wie Konz. der beiden Phasen,  $p_H$  u. Menge des Emulgators usw. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 11. 103—04. März 1935.) SCHÖNFELD.

Pacific Coast Borax Co., V. St. A., *Verdampfen, Kühlen*. In einer Verdampferkammer wird die gekühlte Fl. unter Vakuum in ständiger Rotation gehalten. Die h. Lsg. wird unterhalb des Fl.-Spiegels tangential eingeführt. Dabei soll an der Eintrittsstelle ein Gegendruck erzeugt werden, so daß ein Druckabfall u. ein Sieden an dieser Stelle verhindert wird. Die aus der Lsg. anfallenden Krystalle werden am Boden der Kammer abgezogen. (F. P. 765 293 vom 8/12. 1933, ausg. 5/6. 1934.) E. WOLFF.

L. G. Mouchel & Partners. Ltd., und Alfred Tony Jules Gueritte, London, England, *Kühlen von Wasser in Kühltürmen*. Das Kühlwasser wird einer hohen elektr. Spannung von mindestens 2000 V ausgesetzt, indem es beispielsweise zwischen netzartigen Elektroden zerstäubt wird. Durch die Aufladung soll gleichzeitig ein feineres Zerstäuben u. somit eine teilweise Verdampfung durch den aufsteigenden Luftstrom erzielt werden, die eine Kühlung der übrigen nicht verdampften Fl.-Tröpfchen hervorgerufen soll. (E. P. 407 500 vom 16/1. 1933, ausg. 12/4. 1934.) E. WOLFF.

Dow Chemical Co., übert. von: Sheldon B. Heath, Midland, Mich., V. St. A., *Krystallisieren*. Zur Herst. gleichmäßiger Krystalle wird eine h., krystallfreie Lsg. zur Erzielung der Übersättigung einer Vakuumkühlung unterworfen, bis Krystalle entstehen, u. dann die Kühlung unterbrochen, bis der Übersättigungsgrad verringert ist. Dann wird die Lsg. stufenweise steigendem Vakuum ausgesetzt u. gekühlt. Für die Krystallisation von Epsomer Bittersalz wird von einer Lsg. mit ungefähr 38,5° Bé bei 70° ausgegangen u. auf ungefähr 42° gekühlt. (Can. P. 344 398 vom 18/5. 1933, ausg. 4/9. 1934.) E. WOLFF.

S. Timoshenko and C. H. Mac Cullough, *Elements of strenght of materials*. New York: Van Nostrand 1935. (300 S.) 8°. 3.25.

### III. Elektrotechnik.

Usaburo Yoshida und Hideo Tanaka, *Eine neue Konstruktion einer Röntgenröhre*. Es wird eine ursprünglich für stereoskop. Mikroaufnahmen bestimmte Röntgenröhre beschrieben, die aber auch für Spektroskopie u. Krystallstrukturanalyse gebraucht werden kann. Die offene Ionenröhre enthält 2 Elektroden (Al-Stäbe, die mit eben oder schwach konkaven Metallplättchen, z. B. aus Mo oder W, belegt sind), die sich mit ihren parallelen Endflächen in einem gewissen Abstand gegenüberstehen u. abwechselnd als Kathode u. Antikathode dienen. Hierzu werden sie an die Enden eines in der Mitte geerdeten Transformators gelegt, irgendwelche Gleichrichtung des Stromes ist nicht erforderlich. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 17. 187—88. 1934. [Orig.: engl.]) SKALIKS.

Usaburo Yoshida und Hideo Tanaka, *Eine Methode zur Herstellung von stereoskopischen Mikroradiographien*. Eine Methode zur Herst. von stereoskop. Mikroaufnahmen mit Hilfe einer neuen Röntgenröhre (vgl. vorst. Ref.) wird beschrieben. Wiedergabe einiger Aufnahmen (Insekten, Fossilien; Vergrößerung 7× bzw. 30×). (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 17. 401—04. 1934. [Orig.: engl.]) SKALIKS.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Elektrischer negativer Widerstand*, bestehend aus einer mit Ho gefüllten Entladungsröhre. (Belg. P. 392 372 vom 17/11. 1932, Auszug veröff. 19/5. 1933. Holl. Prior. 28/11. 1931. H. WESTHAL.)

Jacob Gingold und Grzegorz Kogan, Frankreich, Seine, *Elektrischer Hochohmwiderstand*, besonders für Hochfrequenzströme. Er besteht aus einer, auf einem Isolierträger aufgetragenen Widerstandsschicht aus C, Metall u. dgl., die außer durch eine Lackschicht durch eine aufgepreßte, aufgeklebte oder aufgegoßene Schutzschicht



vor mechan. Zerstörung geschützt ist. Hierfür kommen besonders Acetylcellulose u. Bakelit in Frage. (F. P. 774 812 vom 20/6. 1934, ausg. 14/12. 1934.) H. WESTPHAL.

**Young Accumulator Co. Ltd.** und **Sydney James Clark**, England, *Herstellung poröser Diaphragmen aus Ebonit für elektrische Batterien*. 10—15 Teile S werden mit 100 Teilen Kautschuk vermischte u. vulkanisiert. Das Prod. wird zu Pulver gemahlen u. mit einer wss. Suspension von S, z. B. in kolloidaler Form, vermischt. Die Mischung wird mit Dampf erhitzt u. bei ca. 140° ausvulkanisiert. Die fertige Platte enthält eine Vielzahl kleiner Öffnungen infolge Verdampfung des W. bei der Erhitzung. Als Scheider benutzt, ermöglicht die gleichmäßige Perforierung einen guten Umlauf des Elektrolyten. (F. P. 780 482 vom 30/10. 1934, ausg. 26/4. 1935. E. Prior. 31/10. 1933.) ROEDER.

„Osa“ **Participations Industrielles, Soc. An.**, Schweiz, *Quecksilberhochdrucklampe* mit Edelgasfüllung u. Glühelektroden. Der Hg-Bodenkörper enthält 0,2—5% Cs. Das Glas der Lampe besteht z. B. aus: 57,6 (%) SiO<sub>2</sub>, 1,2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 28,4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,2 MgO, 4,6 CaO. Die Schwärzung des Glases im Betrieb wird vermieden. (F. P. 776 601 vom 31/7. 1934, ausg. 30/1. 1935. D. Prior. 21/8. 1933.) ROEDER.

**Mc Ilvaine Patent Corp.**, St. Charles, Ill., übert. von: **Oran T. Mc Ilvaine**, East Cleveland, Oh., V. St. A., *Vakuumröhre*. Die Emission von Oxydkathoden aus BaO<sub>2</sub> oder SrO<sub>2</sub> wird durch das Zerstäuben von Kohle- oder Ni-Anoden leicht vernichtet. Dies wird bei Anoden aus Si oder Si-Legierungen, z. B. Si-Ba, Si-Li, oder aus Carborundum vermieden. Die von der Anode ausgehenden Si-Dämpfe wirken reduzierend u. aktivierend auf Kathoden aus Oxyden oder Carbonaten von Ba, Sr oder Li. Außerdem wirken die Si-Dämpfe auch als Getterstoffe. Die Kathode kann auch aus einer Hg-Mg-Ba-Legierung bestehen. (A. P. 1 993 108 vom 15/11. 1927, ausg. 5/3. 1935.) ROEDER.

**American Brass Co.**, Waterbury, übert. von: **Herbert C. Jennison**, Bridgeport, und **Willard S. Giroin**, Watertown, Conn., V. St. A., *Elektrode für Vakuumröhren*. Bei Röhren, z. B. Röntgen-, Rundfunk-, Flutlichtröhren, bei denen die Anode einen Teil der Wandung bildet, muß die Anode gut leitend u. gasdicht sein u. sich leicht an die Glashülle anschmelzen lassen. Dies erfüllt eine Cu-Anode mit einem Zusatz von 0,01—0,1% Si. Das Metall wird geprüft durch Oxydation während 15 Minuten im Ofen bei 900°, Abkühlung in Luft, Red. während 15 Minuten in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 800° u. Abkühlung in H<sub>2</sub> mit nachfolgender mikroskop. Unters. eines Schliffes. (A. P. 1 995 180 vom 8/11. 1934, ausg. 19/3. 1935.) ROEDER.

**Ora S. Duffendack** und **Ralph A. Wolfe**, Ann Arbor, Mich., V. St. A., *Elektronenaussender*. Eine Legierung von hämmerbarem Ni u. ein wenig eines Erdalkalimetalls, gegebenenfalls mit einem Zusatz von Cr, wird oxydiert, so daß die Oberfläche aus den Oxyden der Einzelmetalle besteht, u. durch Erhitzung in einer nicht oxydierenden Atmosphäre aktiviert. (Can. P. 337 560 vom 27/4. 1932, ausg. 5/12. 1933.) ROEDER.

**George Dean O'Neill**, Beverly, Mass., V. St. A., *Elektronenröhre* mit indirekt gehetzter Kathode. Die Kathode besteht aus einem Metallzylinder mit innen liegender Heizwicklung. Der Heizfaden ist isoliert u. mehrmals hin- u. hergelegt. Bei den scharfen Knickungen darf die Isolation nicht abspringen; sie bedarf daher besonderer Zus. Z. B. besteht sie aus 248 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5 g SiO<sub>2</sub>, 40 g Nitrocellulose, 2500 ccm Äthylcarbonat, 105 ccm Amylacetat, 80 ccm Äthylloxalat. Mit dieser Mischung wird der Draht bespritzt oder getaucht. Darüber kommt eine zweite Schicht aus 248 Alundum, 3 g Talkum, 40 g Nitrocellulose, 2500 ccm Äthylcarbonat, 105 ccm Amylacetat, 80 ccm Äthylloxalat. Der Draht wird in Luft bei ca. 50° getrocknet u. dann 2—4 Minuten in H<sub>2</sub> bei ca. 1600° geglüht. (E. P. 420 988 vom 26/6. 1933, ausg. 10/1. 1935. A. Prior. 30/6. 1932.) ROEDER.

**Steatit-Magnesia Akt.-Ges.**, Deutschland, *Elektronenröhre mit keramischem Stützkörper*. Der Stütz- u. Abstandskörper für das Fadensystem besteht aus einem oder mehreren gegossenen keram. Stücken, insbesondere aus verlustarmem Mg-Silicat, die innerhalb des Vakuums der Röhre mit dem Glaskörper verschmolzen sind. Es kann auch ein Glas mit einem mittleren Ausdehnungskoeff. zwischengeschaltet werden. (F. P. 775 786 vom 12/7. 1934, ausg. 9/1. 1935. D. Prior. 18/7. 1933.) ROEDER.

**Howell Electric Motors Co.**, Howell, Mich., V. St. A., *Elektrolytischer Kondensator*. Der Kondensator ist als freier Ring gewickelt, mit einem freien Raum in der Mitte, u. besonders zum Zusammenbau mit kleinen Induktionsmotoren (z. B. für Kühlschränke) geeignet. Er besteht aus einzelnen Lagen oxydierter Al-Folien, die durch



mit dem Elektrolyten getränkte Zwischenlagen getrennt sind. Der Elektrolyt ist von der Zus.: 400 cem Glykol, 725 g Borax, 480 g Borsäure, 725 g W. Durch die gute Kühlung ist der Kondensator kurzzeitig stark überlastbar. (E. P. 421 628 vom 23/6. 1933, ausg. 24/1. 1935. A. Prior. 25/6. 1932.) ROEDER.

**International Standard Electric Corp.**, New York, übert. von: **Ronald J. Elsome-Jones**, London, *Trockengleichrichter*. Die eine Elektrode besteht aus einer Al-Mn-Mg-Legierung, z. B. im Verhältnis  $12\frac{1}{2}-87\frac{1}{2}$ . Die Scheibe kommt in ein 10%ig., etwas angesäuertes BaS-Bad u. erhält einen elektrolyt. Überzug einer komplexen Ba-Verb. Auf diese Schicht kommt die Gegenelektrode, die aus einer Paste von S, Se, Mn- u. Sb-Sulfid, etwa im Verhältnis 1:1:1:  $\frac{1}{2}$  besteht. Die Gegenelektrode ist mit einer Scheibe aus Messing, Pb oder einer Pb-Legierung abgedeckt. (A. P. 1 986 581 vom 12/8. 1931, ausg. 1/1. 1935. E. Prior. 12/8. 1930.) ROEDER.

**International Standard Electric Corp.**, New York, übert. von: **Ronald J. Elsome-Jones**, London, *Trockengleichrichter*. Die Zwischenschicht besteht aus einem gewöhnlich nicht leitenden Deriv., z. B. einem Oxyd von Ba, Th, U, Li oder Co, in der Stärke von ca. 0,1 mm. Die eine Elektrode besteht aus einer Mg-Al-Legierung mit Zusatz von Mn, die andere aus einer Paste von S, Se, Mn- u. Sb-Sulfid u. CuS, die von einer Messingplatte getragen wird. Die zweite Elektrode kann auch aus einer Platte aus einer Cu- oder Pb-Legierung mit einer Schicht aus CuS oder CuJ bestehen. Die Paste kann als Lsg. oder Emulsion in W. oder A. auf die Elektrode aufgebracht werden, wobei dies, nach Verdampfung des Lösungsm., mehrmals wiederholt werden kann. — Konstruktive Angaben für den Gleichrichter. (A. P. 1 986 582 vom 9/9. 1932, ausg. 1/1. 1935. E. Prior. 10/9. 1931.) ROEDER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, Holland, *Elektrisches Sperrfilter*. Es besteht aus einem hochohmigen Widerstand, der auf einem Isolierträger aufgebracht ist, u. auf den, unter Zwischenfügung einer dünnen Isolierschicht, z. B. aus Lack, eine leitende Schicht aufgetragen, insbesondere aufgespritzt ist. Die beiden stromleitenden Schichten wirken wie zwei Kondensatorbelegungen aufeinander. (E. P. 423 721 vom 5/9. 1934, ausg. 7/3. 1935. D. Prior. 30/10. 1933.) H. WESTPHAL.

[russ.] Sammlung von wissenschaftlichen Forschungsarbeiten über die chemischen Quellen des Stroms. Lf. 1. Leningrad: Isd. Leningr. oblsipolkoma i Sowjeta 1935. (II, 245 S.) 6 Rbl.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**D. S. Clark**, *Bestimmung des richtigen  $p_H$ -Wertes*. Es wird die Bedeutung u. Best. des  $p_H$ -Wertes mit Hilfe von geeigneten, justierten Indicatoren erläutert. (Combustion [New York] 6. Nr. 2. 30—31. 1934. Purdue, Univ.) MANZ.

**E. W. Johnston und W. H. Edmonds**, *Störung des Restchlornachweises durch Algen*. In Belleville, Ont., ergab das Rohwasser, im Gegensatz zum gefilterten W., im Sommer mit o-Tolidin eine etwa 0,3 mg/l Cl entsprechende Gelbfärbung; Algen täuschen gegenüber o-Tolidin u. Jodstärke Restchlor vor, was entweder auf eine Rk. zwischen dem Algenfarbstoff u. den Chemikalien oder auf eine Oxydation der Chemikalien durch atomaren Sauerstoff infolge Enzymwrkg. zurückgeführt wird. (Canad. Engr. 1935. Waterworks Directory Convent. Issue 91—94. 2/4. Dept. of Health of Ontario.) MANZ.

**R. Bossuet**, *Nachweis der Alkalimetalle in den natürlichen Wässern*. Nach der früher beschriebenen spektrograph. Methode (vgl. C. 1933. II. 579) werden eine Reihe von natürlichen Wässern auf ihren Alkaligeh. pro 1000 cem untersucht. Die konz. Lsgg. werden mit Barytlauge behandelt, den Filtraten wird  $NH_4Cl$  zugesetzt u. das überschüssige Ba u. Ca mit  $(NH_4)_2CO_3$  entfernt. Aus den eingedampften Filtraten wird dann das  $NH_4Cl$  abgeraucht. Die übrigbleibenden Alkalichloride werden mit wenig  $H_2O$  aufgenommen, durch Zusatz von konz. HCl wird das NaCl ausgefällt; Rb, Cs, Li u. K werden nach dem Konzentrieren der Mutterlauge in diesen nachgewiesen. — Man kann auch direkt die beim Konzentrieren erhaltenen Rückstände untersuchen, indem man mit A. dekantiert u. den übrigbleibenden u. den aus dem A. zu erhaltenen Nd. getrennt prüft. Man kann auch die seltenen Alkalimetalle u. das K aus acet. Lsg. mit Natriumhexakobaltinitrit fällen. Es werden eine Anzahl von echten Grundquellen u. von oberflächlichen Quellen u. Flüssen untersucht. Die ersten enthalten alle 5 Alkalimetalle, die letzteren dagegen kein Cs. Die Unters. zeigt die große Verteilung der seltenen Alkalimetalle u. daß die Anwesenheit oder Abwesenheit von Cs zur Ent-



scheidung über den Ursprung der Gewässer herangezogen werden kann. (C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 199. 131—33. 1934.) ELSTNER.

**Albert L. Genter**, Baltimore, Md., V. St. A., *Abwasserreinigung*. Vor der Koagulation des sich ansammelnden u. daher gelagerten, organ. Zers.-Prodd., wie  $\text{NH}_3$  u. Aminosäuren enthaltenden Abwasserschlamms mit Fällmitteln, wie Ferrisalzen, zwecks anschließender Entwässerung durch Filtration entfernt man die der Koagulierwirkg. abträglichen Zers.-Prodd. durch Auswaschen mit einer geeigneten Fl., wie W. oder  $\text{Cl}_2$ -W. Man kann auch mittels  $\text{CH}_2\text{O}$  die Zers.-Prodd. in nicht mehr störende Stoffe überführen u. auch diese gegebenenfalls noch auswaschen. Dem ausgewaschenen Schlamm kann man vor der Koagulierung noch mit nicht ausgewaschenem, im Belebtschlammverf. anfallendem Schlamm vermischen. Man kann auch nicht ausgewaschenen Schlamm mit Belebtschlamm verdünnen, belüften, waschen, einen Teil dieses Prod. statt Belebtschlamm weiter verwenden, den Rest koagulieren u. entwässern. Der filtrierte Schlammrückstand ist in allen Fällen besonders wasserarm. (A. P. 1 999 973 vom 21/8. 1933, ausg. 30/4. 1935.) MAAS.

**M. K. Wassilenko**, **S. W. Ssemenow** und **E. E. Schneider**, U. S. S. R., *Trennung des bei der Behandlung von Abwässern der Ölgewinnung erhaltenen Salzgemisches der Milch-, Essig- und anderen Fettsäuren*. Aus dem Salzgemisch werden zunächst durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die freien Säuren gewonnen u. diese mit soviel Eisenhydrat, wie zur Absättigung der Milchsäure notwendig ist, versetzt. Nach Abdestillieren der Essig- u. anderen Fettsäuren wird der Dest.-Rückstand eingengt, das ausgeschiedene Fe-Lactat abgetrennt, gewaschen, im h. W. gel. u. aus der Lsg. das Fe mit Kalk als Fe-Hydrat ausgeschieden, das erneut Verwendung findet. Die Trennung der Essig- u. anderen Fettsäuren erfolgt in üblicher Weise. (Russ. P. 36 404 vom 7/3. 1933, ausg. 31/5. 1934.) RICHTER.

**Heinz Dickmann**, Schaffhausen, Schweiz, *Trocknung organische Stoffe enthaltender Massen*, wie Abwasserrückstände, insbesondere solche mit hohem Kolloid- u. niederem Geh. an festen Stoffen, wie Molkeri- u. Brauereiabwasserschlämme erfolgt, gegebenenfalls unter Beimischung faseriger, staubförmiger oder körniger Stoffe vornehmlich organ. Art, z. B. Braunkohlenstaub, Torfmüll, Sägespäne, Häcksel, Spreu, Kehrlicht in aus siebartigen Umfassungswänden gebildeten, kaminbelüfteten Trockenräumen. (Schwz. P. 173 473 vom 26/10. 1933, ausg. 16/2. 1935.) MAAS.

Vom Wasser. Ein Jahrb. f. Wasserchemie u. Wasserreinigungstechnik. Hrsg. von d. Fachgruppe f. Wasserchemie d. Vereins dt. Chemiker. Bd. 9. 1935. Berlin: Verl. Chemie 1935. (96 S.) gr. 8°. M. 8.—

## V. Anorganische Industrie.

**Norman J. Harrar**, *Schwefel vom Popocatepetl*. Der Name des mexikan. Berges („popoca“ = Rauch, „tepetl“ = Berg) besagt, daß der Berg schon den Azteken als Vulkan bekannt war. Vf. schildert die Entdeckung u. die Verss. zur Ausbeutung der S.-Vorkk., die bis jetzt noch nicht befriedigend gelungen sind. (J. chem. Educat. 11. 640—45. 1934. Franklin, Ind.) R. K. MÜLLER.

**G. J. Tarassow**, *Material- und Energiebilanz des Carbidprozesses*. Energie- u. Materialbildner von Carbidöfen mit 4500 kW. Die Herst. von Carbid mit über 80%  $\text{CaC}_2$  ist, wie an Beispielen bewiesen wird, unzweckmäßig. Der theoret. Energieverbrauch pro 1000 kg  $\text{CaC}_2$  bleibt, unabhängig von dessen Geh. in der Schmelze, in den Grenzen 70%  $\text{CaCl}_2$  u. darüber fast unverändert. Prakt. nimmt aber der Energieverbrauch infolge steigender Wärmeverluste bei zunehmender Ofentemp. mit der Steigerung des  $\text{CaC}_2$ -Geh. der Schmelze zu. Der experimentell ermittelte Nützlichkeitskoeff. des Ofens stimmt mit dem von COUTAGNE (Rev. Métallurgie 17 [1920]. 540) durch Extrapolation ermittelten überein. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 906—15. 1934.) SCHÖNFELD.

**W. I. Nikolajew** und **N. P. Wintowkina**, *Das Isothermenfeld gemeinsamer Krystallisation von Natriumchlorid und Epsomit*. Es wurden die Isothermen der gemeinsamen Krystallisation von  $\text{NaCl}$  u.  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  bei 0, 25, 39,5 u. 58° untersucht. Jede der Isothermen stellt einen Zweig dar, der eine labile Fortsetzung besitzt. Bei den Isothermen 0° u. 25° ist deutlich ein Minimum zu sehen, das der Ausscheidung einer dritten festen Phase  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  unter stabilen Bedingungen ent-



spricht (Astrachanitpunkt). Im ganzen werden mindestens zwei labile Zustandsstufen unterschieden, die von der Zus. u. den physikal.-chem. Eigg. der Lsg. abhängen sind. (Bezüglich der Einzelheiten vgl. Original.) (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 29—38. 1934. Astrachan.) KLEVER.

**W. A. Masel**, *Eine kombinierte alkalische Methode zur Gewinnung von Tonerde*. Für die  $Al_2O_3$ -Herst. aus Uralbauxiten schlägt Vf. ein kombiniertes alkal. Verf. vor: 1. nasser Aufschluß nach BAYER, 2. trockner Aufschluß des bei 1. erhaltenen Rot-schlammes. Gemeinsame Verarbeitung der bei 1. u. 2. erhaltenen Laugen. Vorteile: erhöhtes  $Al_2O_3$ -Ausbringen aus obigem  $SiO_2$ -reichem Ausgangsmaterial, geringe  $Na_2O$ -Verluste. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 4. Nr. 2. 22—31. Febr. 1935.) JUNGER.

**I. I. Iskoldski und B. W. Gromow**, *Koagulation von Aluminatlösungen*. Unterss. über Aluminatlsgg., die zur Herst. von  $Al_2O_3$  dienen. Der Vf. berichtet über den Charakter des Aluminats, das aus den Lsgg. in der Industrie ausgeschieden wird; ferner untersucht er hierbei den Einfluß von Temp., Druck u. mechan. Einw. (Rührwerke). Angaben über die Beständigkeit von Aluminatlsgg. bei Anwesenheit von  $Ca^{++}$ ,  $Ba^{++}$ ,  $CO_3^{--}$  u.  $SO_4^{--}$ -Ionen sowie über den Einfluß des Werkstoffes der Behälterwände auf die Beständigkeit der Lsgg. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 3. Nr. 8. 12—25. 1934.) HOCHSTEIN.

**W. S. Jatlow, M. M. Kowalenko und S. P. Winogradowa**, *Darstellung des Aluminiumfluorids durch Umsetzung von Fluorwasserstoff und Siliciumfluorid mit Aluminiumhydroxyd*. Die Geschwindigkeit der Umsetzung zwischen HF u.  $Al(OH)_3$  ist in der ersten Phase der Oberfläche des  $Al(OH)_3$  proportional. Infolge einer  $AlF_3$ -Schicht von bedeutender Stärke u. infolge der Hemmung der Rk. durch Abnahme der  $Al(OH)_3$ -Oberfläche wird die Rk.-Geschwindigkeit in erster Linie durch die Diffusionsgeschwindigkeit des HF durch das gebildete  $AlF_3$  bestimmt. Die Anfangsperiode ergibt bei 400—700° 88—93%  $AlF_3$  u. ist in 15 Min. beendet. Die weitere Zunahme des  $AlF_3$  erfolgt dann nur sehr langsam, so daß in der Technik eine vollständige Umwandlung kaum möglich sein wird. Die Natur des Hydroxyds übt keinen wesentlichen Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit aus, ebenso weist die Umsetzung von  $Al_2O_3$  mit HF die gleiche Rk.-Geschwindigkeit auf. Aus den Gleichgewichtsbedingungen ist bei letzterer Rk. mit einer hohen Ausnutzung des HF zu rechnen. —  $SiF_4$  reagiert mit  $Al(OH)_3$  bedeutend langsamer als HF bei sonst gleichen Temp., wobei sich  $AlF_3$  u.  $SiO_2$  bilden. Es besteht die Möglichkeit, daß bei Einw. von HF +  $SiF_4$  auf  $Al(OH)_3$  als Resultat ein  $SiO_2$ -freies  $AlF_3$  erhalten werden kann, da  $SiO_2$  mit HF erneut  $SiF_4$  bilden muß. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 39—46. 1934. Uralches Chem. Forsch.-Inst.) KLEV.

**Gordon H. Chambers**, *Chrom*. Überblick über die Industrie des Cr u. seiner Verbb. (Foot-Prints Chemicals, Metals, Alloys, Ores 8. 1—8. Juni 1935.) R. K. MÜ.

**L. Sanderson**, *Molybdän und seine Anwendungen*. Name, Gewinnung, Verwendung, Mo-Stähle. (Sands, Clays Minerals 2. Nr. 2. 33—36. 1934.) R. K. MÜLLER.

**Victor Charles Émile Le Gloahec und John Roberti Herter**, Seine-et-Oise (Frankreich), *Behandlung von Meeresalgen*. Durch Waschen in Ggw. von Erdalkalisalzen wird zunächst das *Laminarin* entfernt, worauf in der alkal. Lsg. Gasblasen suspendiert werden, die beim Aufsteigen zur Oberfläche die *Algulose*teilchen in Form eines Kuchens vereinigen. Vor oder nach dieser Klärung wird ein Lack mit den Chlorophyllpigmenten gebildet. Die entfärbte u. geklärte alkal. Alginlsg. wird entweder sauer koaguliert u. das Koagulum durch erschöpfende Dialyse oder Elektroosmose von Salzen u. Säure befreit oder durch eine halbdurchlässige Wand filtriert u. mit A. gefällt. In den Mutterlaugen kann das Jod in Ggw. eines Antioxydationsmittels, wie metall. Cu, als Jodkupfer gefällt werden. Diese Fällung kann mit kauft. Alkali u. Kalinitrat behandelt u. auf Jod verarbeitet oder mit Baryt umgesetzt werden. Eine Zeichnung erläutert das Rk.-Schema. (F. P. 780 269 vom 11/1. 1934, ausg. 23/4. 1935.) DONAT.

**Swift and Co. Fertilizer Works**, übert. von: **Herman B. Siems**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellen von Salzen*. Säuren u. alkal. reagierende Stoffe werden in einem zweckmäßig mit Füllkörpern, z. B. Koks gefüllten Rk.-Raum derart zusammengeführt, daß die Säure nicht vollständig abgesätt. wird u. daß keine festen Rk.-Prodd. entstehen. Die durch exotherme Rk. entstehende Wärme wird dem Alkali zugeführt u. dieses in einem zweiten Rk.-Raum zusammen mit dem Rk.-Prod. des ersten Raumes ver-



spricht. Das Verf. dient insbesondere zur Verwendung von wasserfreiem  $\text{NH}_3$  zur Herst. von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder Ammonphosphaten. (A. P. 1989175 vom 28/3. 1932, ausg. 29/1. 1935.) HORN.

G. Tielens, Ixelles-Bruxelles, Belgien,<sup>f</sup> *Wiederbeleben erschöpfter aktiver Kohle*. Die in verd. Alkalilsg. fein verteilte Kohle wird bis zur Entfernung der Verunreinigungen gekocht. (Belg. P. 384213 vom 16/11. 1931, Auszug veröff. 5/7. 1932.) HOLZAMER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Hans Svanoe, Fairville, Pa., V. St. A., *Wärmeausnutzung*. Zur Herst. von  $\text{H}_2$  aus  $\text{CH}_4$  u. W.-Dampf oder aus  $\text{CO}$  u. W.-Dampf wird mit überschüssigem W. gearbeitet. Die h. Rk.-Gase werden im Gegenstrom zu kaltem W. geführt. Dem h. W. wird sodann die Wärme von den k. in Rk. zu bringenden Gasen entzogen, die gleichzeitig angefeuchtet werden. Der W.-Umlauf soll in einem bestimmten Verhältnis zur Menge der Gase stehen. (A. P. 1988759 vom 15/8. 1931, ausg. 22/1. 1935.) HORN.

Chemical Engineering Corp., New York, übert. von: Axel Christensen, Rye, N. Y., V. St. A., *Regenerierung gebrauchter Kupferammoniaklösungen*. Die zur Reinigung von  $\text{H}_2$  benutzten u.  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  u.  $\text{NH}_3$  enthaltenden Lsgg. werden zur Austreibung aller gel. Gase erhitzt, worauf die Gase mit k. W. gewaschen werden, das  $\text{NH}_3$  löst, während  $\text{CO}$  u.  $\text{CO}_2$  abgetrennt werden. Das  $\text{NH}_3$  wird darauf aus dem W. ausgetrieben u. in die  $\text{Cu-NH}_3$ -Lsg. wieder eingeführt. (E. P. 423762 vom 22/12. 1933, ausg. 7/3. 1935. A. Prior. 12/1. 1933.) DERSIN.

Oreste Gasparrini, Rom, *Gewinnung von nicht hygroskopischem Kochsalz*. Das Salz wird unter kräftigem Rühren ausgiebig mit einer gesätt., 3–5% Alkalicarbonat enthaltenden  $\text{NaCl}$ -Lsg. gewaschen, beispielsweise mit Hilfe einer Zentrifuge, eines Schleuder- oder Saugfilters u. dgl., so daß die  $\text{Ca}$ - u.  $\text{Mg}$ -Chloride vor Überführung in die entsprechenden Carbonate abgeführt werden. (It. P. 272535 vom 20/2. 1928.) SALZMANN.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, übert. von: Ernest R. Boller, Willoughby, O., V. St. A., *Natriumbisulfat in Flocken*.  $\text{NaHSO}_4$  wird mit der kolloiden Lsg. eines organ. Bindemittels (Leim, Gelatine, Sulfitaablauge)angepastet. Die Paste wird zu einem Film zerstäubt, dieser getrocknet u. zerbrochen. (A. P. 1998605 vom 31/5. 1934, ausg. 23/4. 1935.) BRÄUNINGER.

Établissements Miniers et Industriels, übert. von: Jean Day. Starck, Tschechoslowakei, *Herstellung von wasserbeständigem stückigem, basischem, oder neutralem Calciumsulfid*. Stückiges  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , das vorzugsweise durch Ablöschen von  $\text{CaO}$  zu einem steifen Brei, Überführung in Formlinge u. Trocknen derselben erhalten wird, wird bei gewöhnlicher Temp. mit  $\text{SO}_2$  behandelt. Das Rk.-Prod. wird bei Temp. über 100, jedoch unter 400°, insbesondere zwischen 150 u. 180°, entwässert. Um neutrales  $\text{CaSO}_3$  zu erhalten, wird das Rk.-Prod. vor der Entwässerung mit  $\text{CO}_2$  behandelt. (F. P. 780114 vom 23/10. 1934, ausg. 19/4. 1935. Tschech. Priorr. 24/10. 1933 u. 9/5. 1934.) BRÄUNINGER.

[russ.] I. N. Kusminych, Flotierter Eisenkies bei der Schwefelsäurefabrikation. Swerdlowsk: Swerd. obl. gos. isd. 1935. (76 S.) Rbl. 1.25.

Geoffrey Martin, Industrial and manufacturing chemistry. Part 2, Inorganic. Vol. I. 5th ed. London: Technical Pr. 1935. (516 S.) 8°. 28 s.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Albert Thouvenin, *Vergleichende Untersuchung des Läuterungsvorganges bei Glas und Krystall*. Fortsetzung der C. 1934. II. 1829 referierten Arbeit (vgl. auch C. 1934. II. 3542). (Céramique, Verrerie, Emaillerie 2. 433–36. Okt. 1934.) LESZYNSKI.

W. Maskill und W. E. S. Turner, *Notiz über die Schmelz- und Läuterungsgeschwindigkeit von Alkali-Kalk-Kieselsäuregläsern, die sowohl  $\text{Na}_2\text{O}$  wie  $\text{K}_2\text{O}$  enthalten*. Verss. an Gläsern der Zus. 75%  $\text{SiO}_2$ , 10%  $\text{CaO}$ , 15%  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  zeigten, daß solche Gläser leichter schmelzen, als wenn sie nur ein Alkalioxyd enthalten. Die Läuterungsgeschwindigkeit von Gläsern mit Oxydgemischen ist jedoch nicht größer als mit  $\text{Na}_2\text{O}$  allein. Die Verarbeitung war leichter bei Gläsern mit Alkaligemischen, als bei solchen mit einem einzigen Alkali. Am günstigsten verhielt sich das Glas mit gleichen Teilen  $\text{Na}_2\text{O}$  u.  $\text{K}_2\text{O}$ . (J. Soc. Glass Technol. 18. 286–89. Dez. 1934. Sheffield, Univ., Dept. of Glass Technology.) RÖLL.



**I. I. Kitaigorodski und L. S. Lande**, *Herstellung von eisenfreiem Glas*. Es werden die Verf., den Quarzsand von Eisenbeimengungen zu befreien, besprochen. Eine teilweise Ausscheidung von Fe-Oxyden aus der Beschickung läßt sich durch Zugabe von Chloriden (NaCl) in Ggw. von Oxydatoren erreichen. Noch günstiger ist die Entfernung der Fe-Oxyde durch Behandlung des Quarzsandes mit HCl-Gas bei 900°. Eine fast vollständige Entfernung der Fe-Oxyde läßt sich aus einigen Quarzsanden entweder auf dem Wege einer vorübergehenden Erhitzung auf 575–600° oder einer Zerkleinerung u. nachfolgender Behandlung mit HCl-Gas bei 900° erreichen. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 3. 267–73. 1934. Moskau, Staatl. Glas-Inst.) KLEVER.

**K. H. Borchard**, *Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Festigkeitsmessungen an Hohlglas*. Bei der Festigkeitsprüfung von Glasflaschen ist die Halsringenspannung am zweckmäßigsten. Die Bruchfestigkeit ist in hohem Maße von der zeitlichen Dauer der Belastungsgeschwindigkeit abhängig. Die Festigkeit der Gläser u. Glasflaschen nimmt mit steigender Temp. ab. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email 68. 324–26. 23/5. 1935.) IMMKE.

—, *Sillimanit und Mullit. Gewinnung, Eig. u. Verwendung*. (G. Chimici 29. 8–10. 1935.) R. K. MÜLLER.

**P. P. Budnikow**, *Zur Frage der Erzeugung von „halbsauren“ feuerfesten Hochqualitätssteinen*. Bei den „halbsauren“ feuerfesten Steinen sind zu unterscheiden: Kieseltonsteine (bis 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wenigstens 65%  $\text{SiO}_2$ ) aus sandigem Ton; halbsaurer Feuerton aus feinem Quarz enthaltendem Ton u. Schamotte gleicher Herkunft (Zus. wie oben); Kieselfeuerton aus mit Schamotte u. Sand „verschärftem“ Ton (Zus. wie oben). Vf. beschreibt verschiedene Gemische unter Angabe ihres Verh. in der Hitze (Tabelle). Bei Steinen für die obersten Stellen des Hochofens kann die mechan. Festigkeit durch Zusatz von krystallinem Quarzsandstein verbessert werden. Ein brauchbarer Bindeton enthält z. B. mindestens 32%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. höchstens 1,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei einer Brenntemp. nicht unter Segerkegel 13. (Chem. Obzor. 10. 25–28. 28/1. 1935. Charkow.) R. K. MÜLLER.

**Shoichiro Nagai und Toyotara Yoshiura**, *Über den Einfluß der Fluoride auf die Synthese der Calciumaluminate und Calciumsilicate in der Hitze*. (Vgl. C. 1934. II. 2816.) Untersucht wird die Bldg. von Ca-Aluminat aus Mischungen v. 3  $\text{CaCO}_3$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3:1) u. Ca-Silicat aus 3  $\text{CaCO}_3$ :  $\text{SiO}_2$  (3:1). Temp., Zeit der Erhitzung u. Zusatz von  $\text{CaF}_2$  wurde bei den Vers. variiert. In allen Fällen begünstigt ein Zusatz von  $\text{CaF}_2$  die Bldg. der Aluminate bzw. Silicate. 3  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  bildet sich bei 1300° bei Ggw. von 1%  $\text{CaF}_2$  leicht. — Ferner wurde der Einfluß untersucht bei Mischungen von  $\text{CaCO}_3$ :  $\text{SiO}_2$  (1:1) u. 2  $\text{CaCO}_3$ :  $\text{SiO}_2$  (2:1) mit u. ohne Zusatz von  $\text{CaF}_2$ . Temp. 1100 u. 1200°; Erhitzungsdauer 1 Stde. (Cement, Cement Manuf. 8. 114–18. April 1935.) IMMKE.

**S. Nagai und T. Yoshiura**, *Untersuchungen über die Einwirkung von Fluoriden auf die Synthese der Kalkaluminate in der Hitze*. II. (I. vgl. C. 1935. I. 1602; vgl. auch vorst. Ref.) Äquimolekulare Mengen von  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1:1) werden im elektr. Röhrenofen in den verschiedenen Brennstufen von 800–1350° mit u. ohne Zusatz von  $\text{CaF}_2$  erhitzt; es wurde dabei die gleiche Arbeitsweise wie in den vorigen Arbeiten (vgl. C. 1934. II. 2816) benutzt. Es zeigte sich, daß die Ggw. von  $\text{CaF}_2$  die Bldg. des  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  begünstigt u. daß eine Brenndauer von  $\frac{1}{2}$ –1 Stde. bei 1200° am günstigsten ist. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 38. 157–60B. 1935. Tokyo, Univ. Inst. of Silicate Ind., Departm. of Applied Chem. [Nach engl. Ausz. ref.]) IMMKE.

**A. Pantelejew und I. Jurkow**, *Das Brennen von Klinker mit Torf-Generatorgas*. Da das Brennen von Zement im Drehofen ein Gas mit einem Heizwert von mindestens 3500 cal/cbm erfordert, Torfgeneratortgas aber nur 1500 cal/cbm hat, schlagen Vff. vor, das Brennen des Klinkers in einem Tunnelofen von geeigneten Dimensionen vorzunehmen. Das Zementrohmehl soll zu Ziegeln geformt in der üblichen Weise den Heizgasen durch den Ofen entgegen gefahren werden. Den Brennstoffverbrauch vorschlagen Vff. auf 2000 cal pro 1 kg Klinker. (Zement [russ.: Zement] 2. Nr. 7. 31–35. Aug./Sept. 1934.) RÖLL.

**W. M. Hepburn**, *Über Isolierziegel*. Es werden techn. Beispiele für die Anwendung von Isoliersteinen im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit der Öfen besprochen. (J. Amer. ceram. Soc. 18. 13–17. Jan. 1935. Toledo, Ohio, U. S. A., Surface Combustion Comp.) SCHUSTERIUS.



**Walter C. Rueckel**, *Physikalische Eigenschaften einiger Isolierziegel*. (Vgl. vorst. Ref.) 11 amerikan. Ton-, Tonerde- u. Kieselgurziegel wurden auf Raumgewicht, Porosität, mechan. Festigkeit, Nachschwindung, Druckerweichung u. Luftdurchlässigkeit untersucht. (J. Amer. ceram. Soc. 18. 18—22. Jan. 1935. Columbus, Ohio, U. S. A., Univ., Engineering Exp. Station.) SCHUSTERIUS.

**Hans Jordt**, *Magnesit zur Herstellung von Steinholzfußböden*. Das Reißen u. Lösen des Belages führt Vf. auf die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Belag u. Unterlage zurück. Er gründet hierauf eine technolog. Unters.-Methode, indem er die Steinholzmassen abwechselnd k. u. w. lagert. Dies Verf. zeigt schnell u. sicher, welche Rohmasse sich am günstigsten verhält. — Das Schlupfrigwerden des Steinholzbelaes wird durch Abspalten von  $MgCl_2$  aus der Steinholzmasse bewirkt, die um so stärker ist, je höher die Temp. u. Feuchtigkeit der Atmosphäre ist. — Vf. empfiehlt diese Lagerung im Thermostaten bei etwa 50° u. mit Feuchtigkeit gesätt. Luft. (Chemiker-Ztg. 59. 376. 8/5. 1935.) IMMEKE.

**Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques Saint Gobain, Chauny & Cirey**, übert. von: **Gaston Delpech**, Clamart, Seine, Frankreich, *Herstellung von Glasprodukten durch Ziehen oder Walzen*. Das feste zur Glasherst. benutzte Ausgangsmaterial wird während des Fabrikationsganges fortlaufend nur in einer so geringen Menge geschmolzen, als eben zur Fabrikation notwendig ist. — Zeichnung. (Can. P. 340 615 vom 10/3. 1933, ausg. 3/4. 1934.) M. F. MÜLLER.

**General Electric Co. Ltd.**, London, übert. von: **Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin, *Herstellung von selektiv absorbierenden Lichtfiltern*, insbesondere in Form von Lampenglaskörpern, -kugeln u. dgl., die die Lichtquelle umgeben. Dem Glas werden ein *Nd-Salz* u. lichtzerstreuende Stoffe, wie Kryolith,  $CaF_2$ , Na-Silicofluorid, d. h. Stoffe, die zur Herst. von Opalglas dienen, zugesetzt. Ein geeigneter Glassatz enthält z. B. 61,63 (%)  $SiO_2$ , 3,04  $Nd_2O_3$ , 7,09  $F_2$ , 4,08  $Al_2O_3$ , 11,92  $Na_2O$ , 1,49  $K_2O$ , 5,51  $CaO$  u. 8,22  $ZnO$ . (E. P. 423 132 vom 5/2. 1934, ausg. 21/2. 1935. D. Prior. 24/2. 1933.) M. F. MÜLLER.

**William L. Monro**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Verbundglas*, bestehend aus einer Scheibe geschliffenen Tafelglases u. einer dünnen Scheibe Walzglas, das auf der inneren mit einem Bindemittel versehenen Fläche feuerpoliert ist. (A. P. 1 981 703 vom 18/12. 1933, ausg. 20/11. 1934.) SALZMANN.

**Celluloid Corp.**, Newark, übert. von: **James F. Walsh**, South Orange, N. J., V. St. A., *Thermoplastischer Stoff*. Man knetet die thermoplast. M. aus einem Cellulosederiv. so lange, bis der gewünschte Grad der Trockenheit erreicht ist, u. zieht die M. unmittelbar in Platten aus. Diese Platten werden anschließend zwischen vorbehandelte Glasscheiben eingebracht u. die Scheiben mit der elast. Zwischenschicht durch Hitze u. Druck zum festen Verbund vereinigt. (Can. P. 346 864 vom 8/4. 1931, ausg. 18/12. 1934.) SCHLITT.

**Celluloid Corp.**, N. J., übert. von: **James F. Walsh**, South Orange, **Harry E. Smith** und **Amerigo F. Caprio**, Newark, N. J., V. St. A., *Plastische Masse aus Cellulosederivaten*, gck. durch einen Geh. an einem zum Ausschwitzen neigenden Weichmachungsmittel u. einem Phthalsäurealkylester, dessen Alkylgruppe nicht mehr als 2 C-Atome besitzt, in einer solchen Menge, daß das Ausschwitzen des ersteren durch Einw. ultravioletter Strahlen verhindert wird. — Als Zwischenschicht für *Verbundglas* benutzt man z. B. ein Gemisch von 100 (Teilen) Celluloid, 20 Campher, 20 Diäthylphthalat u. 0,5 Harnstoff. (A. P. 1 927 143 vom 12/5. 1930, ausg. 19/9. 1933.) SALZM.

**Julius T. Stroehlke**, Silver Cliff, Colo., V. St. A., *Reinigen von Rohglimmer*. Dieser wird zur Entfernung der Verunreinigungen mit einer wss. Lsg., welche KCN u. gegebenenfalls noch Essigsäure enthält, behandelt. (A. P. 1 989 830 vom 15/3. 1934, ausg. 5/2. 1935.) HOFFMANN.

**American Porcelain Co.**, Chicago, übert. von: **Fred P. Hoffmann**, Evanston, Ill., V. St. A., *Herstellung von künstlichen Porzellanzähnen*. Zunächst wird eine Grundmischung hergestellt aus 224 (Teilen) Feldspat u. 346 eines Flußmittels aus 11  $Na_2CO_3$ , 191 Borax u. 144  $SiO_2$ . Zur einen Hälfte dieses Gemisches werden 6% Uranoxyd oder Titanoxyd als Färbemittel zugesetzt, dann wird die M. gebrannt. Nach dem Abkühlen wird sie wieder feinst gepulvert u. die restliche Hälfte zugefügt. Sodann werden 31,7% der Grundmischung mit 66,3% Feldspat u. 2% Kaolin zum gebrauchsfertigen Prod.



gemischt. Die gebrannte M. hält sehr gut die Form ohne Schrumpfung. (A. P. 2 000 285 vom 19/3. 1932, ausg. 7/5. 1935.) SCHINDLER.

Eugen Brill, Berlin, *Herstellung von künstlichen Zähnen* aus einer M., bestehend aus: 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16%  $\text{SiO}_2$ , 33%  $\text{CaSO}_4$  u. 1% einer 1—2%ig. Lsg. eines Metallsalzes, z. B. Pt-Chlorid. Das Brennen erfolgt bei 1200—1350°, ohne daß die M. die Form verändert. (E. P. 421 872 vom 8/3. 1934, ausg. 31/1. 1935. D. Prior. 10/3. 1933.) SCHI.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Fritz Graf, Rheingönheim, und Wilhelm Chorbacher, Ludwigshafen a. Rh.), *Verzögerung des Abbindens von hydraulischen Bindemitteln*, insbesondere Gips, dad. gek., daß  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zusammen mit Citronensäure in freier Form oder ganz oder teilweise als Salze als Zuschlagstoffe verwendet werden. (D. R. P. 613 105 Kl. 80 b vom 24/11. 1933, ausg. 11/5. 1935.) HOFFMANN.

Eugene P. Schoch, Austin, Tex., V. St. A., *Herstellung von Mauergips*. Körniger Gips wird mit der 3-fachen Menge einer konz.  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. vermischt, worauf das Gemenge auf den Kp. des W. erhitzt u. h. filtriert wird. Der Rückstand wird nach Entfernung aller l. Salze schnell getrocknet. (A. P. 1 989 712 vom 15/7. 1932, ausg. 5/2. 1935.) HOFFMANN.

Dow Chemical Co., übert. von: Leroy C. Stewart, Midland, Mich., V. St. A., *Kalkmörtel*, bestehend aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dem 4—30%  $\text{MgCl}_2$  u. gegebenenfalls noch geringe Mengen Citronensäure oder  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  beigemischt sind. (A. P. 1 991 388 vom 16/3. 1931, ausg. 12/2. 1935.) HOFFMANN.

Blue Ridge Slate Corp., übert. von: Carl E. Hillers, Charlottesville, Va., V. St. A., *Herstellung gefärbter Silikatkörner*. Körniges feuerfestes Silikatmaterial wird mit einer wss. Alkalisilicatlg. im Gemisch mit hitzebeständigen Farbstoffen u. einem Erdalkaliborat behandelt. Nach dem Trocknen des entstandenen Überzuges wird die M. bei 600—1200° F gebrannt. (A. P. 1 991 981 vom 25/4. 1934, ausg. 19/2. 1935.) HOFFMANN.

Joseph Pierre Marzi, Frankreich, *Färben von körnigen Stoffen, wie Sand, Sägespänen o. dgl.* Die körnigen Stoffe werden einige Min. in eine wss. Lsg. eines bas. Farbstoffes geschüttet u. hierauf getrocknet. (F. P. 778 735 vom 11/12. 1933, ausg. 2/3. 1935.) HOFFMANN.

Philipp Kruel, Grundlegende Erkenntnisse über das Schleifen von Hartstoffen. Braunschweig: Vieweg 1935. (38 S.) gr. 8°. — Forschungsarbeiten aus d. Gebiete Schleifen u. Polieren. H. 3. M. 3.60.

[russ.] Wärmeisolierende und wasserdichte Baumaterialien. Sammlung von Aufsätzen. Moskau-Leningrad: Glaw. red. stroit lit-ry 1935. (II, 137 S.) Rbl. 2.25.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

O. Engels, *Die Notwendigkeit der Beschaffung genügender Mengen von Rohphosphaten zwecks Gewinnung und Anwendung leichtlöslicher Phosphorsäuredünger*. Angabe von Einfuhr- u. Verbrauchszahlen von  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Düngemitteln. Besprechung der Notwendigkeit u. Aufgaben einer  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Düngung im allgemeinen u. der Bedeutung des Superphosphates im besonderen. (Superphosphat [Berlin] 11. 31—37. Apr. 1935. Speyer a. Rh.) LUTHER.

N. S. Awdonin, *Die Kaliwirkung auf den Cichorienzucker*. Teilwiedergabe der C. 1935. I. 1077 referierten Arbeit. Im einzelnen wird der Einfluß der Sylvinitdüngung behandelt. (Kali [russ.: Kalii] 3. Nr. 9. 34—37. Nov. 1934.) KLEVER.

Guggemos, *Der Einfluß der Düngung auf die Käseerzeuglichkeit der Milch*. Bei zweijährigen Verss. im Allgäu wurde durch eine Düngung des Grünlandes mit Am-Sup-Ka, wobei sich die Zus. 5 + 11 + 6 am besten bewährte, bei genügendem Kalkgeh. des Bodens oder vorheriger Kalkung die Milch in keiner Weise nachteilig beeinflusst, u. auch die Anwendung auf Weiden vor u. während der Vegetationszeit übte keinen ungünstigen Einfluß auf die hergestellten Käse aus. Ferner wurden der Eiweißgeh. des Grundfutters wesentlich gesteigert, die Mineralstoffzus. günstig verändert, der Pflanzenbestand durch Verdrängung der Unkräuter u. Förderung der Untergräser u. des Klees wesentlich verbessert, sowie der Ertrag der Weiden erhöht. (Superphosphat [Berlin] 10. 104—09. 1934. Immenstadt.) LUTHER.

Gaul, *Die Bedeutung des Feldfutterbaues*. Besprechung der Anbaubedingungen u. der Düngung für den Kleebau auf dem thüring. feuchten Buntsandstein u. dem trockenen u. undurchlässigen oberen Muschelkalk, sowie für den Esparsette- u. Luzernebau. (Superphosphat [Berlin] 10. 128—32. 1934. Hildburghausen.) LUTHER.

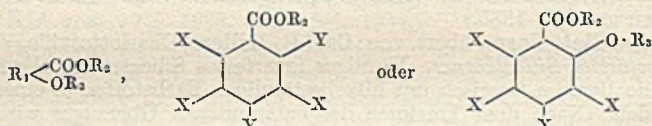


**Willy Laatsch**, *Die Gruppierung der deutschen grundwasserfreien Bodentypen vom Standpunkte der Komplexforschung.* (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 38. 193—207. 1935. Halle, Geolog. Inst. der Univ.) LUTHER.

**A. Musierowicz, F. Nowotny und R. Jaworski**, *Materialien zur Erforschung der Dynamik polnischer Böden.* Ergebnisse der Unters. der Dynamik der l. N-Verbb. (Nitrate, Nitrite u. NH<sub>4</sub>-Verbb.) des humosen Bodens von Dublany im Verlaufe einer Vegetationsperiode. (Roczniki Nauk rolniczych i leśnych 34. Beil.-Heft 101—14. 1935. Lwów, Techn. Hochschule, Dublany.) SCHÖNFELD.

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Nicholas A. Sankowsky**, New York City, N. Y., und **Steward C. Fulton**, Elizabeth, N. Y., V. St. A., *Insekticid*, bestehend aus einem KW-stoffgemisch, das reich an ungesätt. KW-stoffen ist, durch Extraktion von Erdöl mit einem geeigneten Lösungsm., wie fl. SO<sub>2</sub>, erhalten wird u. einen Kp. von 180—310° aufweist. In diesem KW-stoffgemisch werden Pflanzenextraktstoffe, wie von Pyrethrum, Cubewurzel, Derris usw., gel. (Can. P. 340 315 vom 24/12. 1931, ausg. 20/3. 1934. A. Prior. 5/1. 1931.) GRÄGER.

**Winthrop Chemical Co., Inc.**, New York City, N. Y., V. St. A., übert. von: **Kaspar Pfaff und Michael Erlenbach**, Frankfurt a. M., *Insekticid*, bestehend aus einem hochsd. Lösungsm. u. einer Verb., die einer der folgenden allgemeinen Formeln entspricht:



in denen bedeutet: R<sub>1</sub> = Bzl.- oder Naphthalinkern, der ein oder mehrere Alkyl-, O-Alkyl- oder Halogengruppen enthalten kann, R<sub>2</sub> = Alkyl, Aryl oder Aralkyl, X = H, Halogen, Alkyl oder O-Alkyl u. Y = O-Alkyl, O-Aryl, O—C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}$ Alkyl oder O—C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}$ Aryl.

Das eine der beiden Y in der 2. allgemeinen Formel kann auch durch H ersetzt sein. (Can. P. 334 775 vom 22/9. 1931, ausg. 8/8. 1933.) GRÄGER.

[russ.] **Jelisaweta Alexandrowna Domratschewa**, Die physikalisch-mechanische und chemische Bodenanalyse. 4. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: Lenselehogis 1935. (212 S.) 3 Rbl. [ukrain.] **Dmitri Nikolajewitsch Prjanischnikow**, Agrochemie. Charkow: Dershsilgospwidaw 1934. (414 S.) Rbl. 5.50.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**K. W. Peredelski**, *Schmelzen im Vakuum.* Beschreibung des Aufbaues u. der Wirkungsweise von elektr. Vakuumschmelzöfen (Induktions- u. Widerstandsöfen) zum Schmelzen von Metallen im Vakuum bis zu Temp. von 1700°. Luftpumpen zum Evakuieren der Schmelzöfen. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 3. Nr. 7. 35—38. 1934.) HOCHSTEIN.

**N. A. Toropow**, *Versuch über ein reduzierendes Schmelzen von eisenhaltigen Schlacken.* Verf. zur Herst. von Si-reichem Roheisen aus Schlacken folgender Zus.: 19,47% SiO<sub>2</sub>, 1,8% CuO, 1,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 58,8% FeO, 0,46% CaO, 0,54% MgO, 1,79% S, 0,72% Na<sub>2</sub>O, 0,36% K<sub>2</sub>O. Durchführung des Verf. bei 1700° in einem elektr. Kohlerohr-(TAMMANN-NERNST)-Ofen. Die Schlacke wurde mit Holzkohle eingeschmolzen; nach 1 Stde. wurde eine Legierung mit 21% Si erhalten. Der Regulus besaß im Bruch ein metall. Aussehen u. war von großer Sprödigkeit. (Metallurg [russ.: Metallurg] 9. Nr. 8. 114—15. 1934.) HOCHSTEIN.

**M. A. Pawlow**, *Die Verwendung von Sauerstoff in der Metallurgie des Eisens.* Betrachtungen über die Verwendung von mit O<sub>2</sub>-angereicherter Verbrennungs- bzw. Gebläseluft in Wärm-, Kupolöfen, beim Konverterprozeß, sowie in Martin- u. Hochöfen hinsichtlich der Erhöhung der Temp. der Verbrennungsprodd., des Arbeitsraumes u. des in ihm zu erwärmenden Metalls sowie der Vergrößerung der Rk.-Geschwindigkeit u. der Leistungsfähigkeit der metallurg. Prozesse. (Metallurg [russ.: Metallurg] 10. Nr. 2. 7—16. Febr. 1935.) HOCHSTEIN.

**Johan Gørrissen**, *Schwefelreinigung von Eisen- und Stahlbädern.* Auf Grund der Arbeit von MEYER u. SCHULTE (C. 1935. I. 1294) werden die Gleichgewichtsverhält-



nisse im System Fe-Mn-S erörtert, unter Hinweis auf die Unterss. von BARDENHEUER u. GELLER (C. 1934. II. 122). Aus neueren Arbeiten über die Wechselwrg. zwischen Bad u. Schlacke werden die physikal.-chem. Grundlagen der S-reinigenden Wrgk. von MnO u. CaO abgeleitet. (Tidsskr. Kjemi Bergves. 15. 50—53. 71—74. Mai 1935.) R. K. MÜLLER.

**Josef Bulina und Václav Steiner**, *Die Entschwefelung von Roheisen in der Pfanne*. Aus 60 Verss. ermitteln Vff. den Einfluß der Verweilzeit, der Abkühlung, des S-Geh. im Abstich, des aufgenommenen Sandes u. eines CaO-Zusatzes auf die Entschwefelung von Roheisen. (Chem. Listy Vědu Průmysl 29. 5—9. 1935.) R. K. MÜLLER.

**J. R. Tischbein**, *Das Heraus-schmelzen von Gußeisen aus Titanmagnetiten mit Koks*. Vergleichende Unterss. über das Erschmelzen von Roheisen aus Titanmagnetitserzen im Hochofen nach den Verff. von SCHADLUN, BRITZKE u. PAWLOW mit Angabe der Roheisen-, Schlacken- u. Koks-zuss. sowie des prozentualen Ausbringens. Berechnung des Möllers sowie der Stoff- u. Wärmebilanzen für das Erschmelzen eines Roheisens der Zus.: 0,5% Si, 1,6% Mn, 0,03% S, 0,05% P, 0,5% V, 0,6% Cr, 0,3% Ti, 4,02% C u. Rest Fe. Vorläufige graph. Möllerbest. u. endgültige Möllerezus. Best. der Blasmenge sowie der Gichtgasmenge u. deren Zus. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssovjetskaja-Metallurgia] 6. 356—71. 1934.) HOCHSTEIN.

**F. J. Cook**, *Bauart des regulierten Gebläsekupolofens*. Der sog. „balanced“ Gebläsekupolofen ist eine neue Bauart, die seit 3—4 Jahren gebaut wird. Die Luftzufuhr wird an den Hauptblaseformen durch Einstellung von Ventilschrauben kontrolliert. Vf. stellt fest, daß die Koksersparnis 20—40% betragen kann. Die neue Bauart ermöglicht eine Reihe weiterer gießereitechn. Vorzüge, so daß sie außer in Amerika bereits in Europa, Indien und Australien mit Erfolg Verwendung findet. (Foundry 63. Nr. 6. 32—33. 72. Juni 1935.) BAUKLOH.

**P. P. Berg**, *Eutektisches Gußeisen*. Angabe einer empir. Formel zur Best. des eutekt. C-Geh. von Gußeisen:  $C = 4,3 - 0,3 (Si + P - Cr)$ ; hierbei bedeuten C, Si, P u. Cr die %Geh. der entsprechenden im Gußeisen enthaltenen Elemente. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 141—43. 1934.) HOCHSTEIN.

**V. Montoro**, *Gitterverzerrungen bei Gußeisen*. (Vgl. C. 1933. II. 2447. 1935. I. 3590.) Wird Armcoeisen mit Ruß im TAMMANN-Ofen  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 1550° erhitzt u. dann unmittelbar aus der Schmelze in W. abgeschreckt, dann erhält man ein Gemisch von Zementit u. Ledeburit. Nach der Pulvermethode wird nur das Zementitspektrum mit sehr dünnen Linien erhalten. Ein Vergleich mit der früher untersuchten Martensitprobe ist mangels gemeinsamer Linien nicht möglich. Der Unterschied zwischen der Kontraktion bei Gitterstörung u. dilatometr. Natur wird in Beziehung gesetzt zur Nadelform des Martensits u. der Größe u. Orientierung der Kristallkörner. Außer den inneren Spannungen können auch Härte, Angreifbarkeit u. elektrochem. Potential mit Gitterstörungen zusammenhängen. (Metallurgia ital. 27. 109—10. Febr. 1935. Mailand, T. H., Lab. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie.) R. K. MÜ.

**T. J. Wood**, *Thermische Ausdehnungscharakteristiken von Ni-haltigem Gußeisen*. Unters. von ferrit. u. austenit. Ni-haltigen Gußeisensorten mit 0—70% Ni hinsichtlich ihrer therm. Ausdehnung. Die niedrig legierten ferrit. Gußeisensorten sind wegen ihres geringeren Widerstandes gegen Hitze u. Korrosion nur im niedrigen Temp.-Gebiet u. in schwach korrosiver Umgebung zu verwenden. Eine Ausnahme hiervon bildet ein weißes Gußeisen mit 4,5% Ni u. 1,5% Cr wegen seiner hohen Hitzebeständigkeit. Die unmagnet. austenit. Gußeisensorten besitzen hohe Ausdehnungskoeff. Für niedrigere Ausdehnungswerte bei guter Hitze- u. Korrosionsbeständigkeit sind daher Gußeisensorten mit 27—45% Ni erforderlich. Gußeisen mit Ni + Cu für äquivalente Mengen Ni besitzt eine Ausdehnung ähnlich den reinen Ni-Gußeisenlegierungen mit 15—20% Ni. Bei höheren Legierungsgggh. besitzen jedoch die Cu-freien Legierungen niedrigere Ausdehnungskoeff. (Trans. Amer. Soc. Metals 23. 455—68. Juni 1935.) HOCHSTEIN.

**P. P. Berg und A. S. Mikeladse**, *Gußeisen für Schleifzwecke*. Für Schleifzwecke wird ein Gußeisen empfohlen, bei welchem fein verteilter Graphit keine geschlossene Grenze bildet, u. der Werkstoff als Grundmasse Perlit mit einer Brinellhärte von 170 oder Cr-Ferrit von derselben Härte besitzt. Der S-Geh. muß so gering wie möglich gehalten werden, während der Mn-Geh. ca. 0,5—0,7% betragen soll, um die schädliche Auswirkung des S-Geh. zu vermindern. Der P-Geh. soll minimal 0,1—0,2%, vorteilhafterweise ca. 0,8% betragen. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija zentralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 155—57. 1934.) HOCHSTEIN.



**P. W. Umrichin**, *Vorbereitung von Kokillen für legierte Stähle*. Für die Herst. von hochwertigen Blöcken aus legierten Stählen mit gesunder Oberflächenbeschaffenheit ist eine sorgfältige Vorbereitung der Kokillen erforderlich, daher Entfernen von Schlackenteilen u. oxydierten Metallresten von den inneren Oberflächen der Kokillen, wobei den Ecken besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden ist. Bedeckung der Kokillenwände mit einem gasbildenden Schmiermittel, dessen Auftragstärke von dem Durchmesser der Kokille abhängig ist. Von dem Vf. wird eine mechan. Reinigung für die Kokillen u. Auftragevorr. für das Schmiermittel beschrieben. Das Ausschmieren soll bei einer Temp. von 70—100° an den Kokillenwänden vorgenommen werden. Besondere Aufmerksamkeit ist auch der Herst. der Böden u. der Aufsätze zuzuwenden. Ferner müssen die günstigsten Gießbedingungen (Gießtemp. u. -geschwindigkeit) für jede Stahlsorte u. für jeden Kokillenquerschnitt ermittelt u. eingehalten werden. (Metallurg [russ.: Metallurg] 9. Nr. 8. 34—43. 1934. Werk „Krasny Putilowez“.) HOCHSTEIN.

**S. S. Kosakewitsch**, *Über die Vorbereitung von Aufsätzen für die verlorenen Köpfe bei Kokillen zum Gießen von legierten Stählen*. Als Ausschmiermittel für die Aufsätze von Kokillen zwecks Erzielung des verlorenen Kopfes wird ein Gemisch aus 77,7% Schamotte, 19,4% feuerfestem Ton u. 2,9% Melasse angegeben. Angaben über die Herst. u. Eigg. des Schmiermittels sowie über die Reinigung der Aufsätze u. das Auftragen des Ausschmierungsmittels. (Metallurg [russ.: Metallurg] 9. Nr. 8. 43—48. 1934.) HOCHSTEIN.

**A. A. Braguta**, *Anordnung von Ausseigerungen in runden Blöcken, die durch Berichtigung des falsch gerichteten Eingusses beim Stahlabguß erhalten wurde*. Eine von der zentralen Richtung des Eingusses abweichende Richtung beim Abguß von Stahl aus der Gießpfanne beeinflusst nicht die Lage des Lunkers, der brüchigen Stellen in der Achse des Blockes u. des Auftretens von Dendriten. (Metallurg [russ.: Metallurg] 9. Nr. 8. 86—87. 1934.) HOCHSTEIN.

**S. K. Oliver**, *Härten von Werkzeugstählen in geregelter Ofenatmosphäre*. Unterss. über Zunderbildg. u. Entkohlungserscheinungen beim Härten von Werkzeugstählen (Schnelldrehstähle, Öl- u. W.-Härter, Stähle mit hohen C- u. Cr-Gehh.) in elektr. oder gasgefeuerten Härteöfen mit künstlich geregelter, CO<sub>2</sub>- u. CO-haltiger Schutzatmosphäre. Best. der für die angegebenen Stahlsorten günstigsten Zus. der Schutzatmosphäre hinsichtlich der bei den verschiedenen Härtetemp. notwendigen CO<sub>2</sub>, CO- u. event. H<sub>2</sub>-Gehh. (Steel 96. Nr. 25. 30—32. 48. 24/6. 1935.) HOCHSTEIN.

**A. W. Smirnow und L. W. Belorutschew**, *Tiefe Nitrierung*. Zur Erzielung einer tiefen Nitrierschicht wurden 2 verschiedene Cr-Al-Stähle u. ein Cr-V-Mo-Stahl (0,54% C, 0,58% Mn, 1,45% Cr, 0,07% V, 0,06% Mo, 0,62% Al u. 0,39% C, 0,59% Mn, 1,4% Cr, 0,11% V, 0,24% Mo, sowie 0,74% C, 0,4% Mn, 1,76% Cr, 0,35% Al) 48 u. 100 Stdn. lang sinusförmlichen Temp.-Schwankungen zwischen 400 u. 600° unterworfen. Bei 48-std. sinusförmigen Temp.-Schwankungen wurde eine Eindringtiefe von ca. 0,8 mm u. bei 100-std. Behandlung eine Tiefe von ca. 1,5 mm erzielt, jedoch war hiernit ein beträchtlicher Verlust der erzielten Oberflächenhärte verbunden. (Rep. centr. Inst. Metals Leningrad [russ.: Ssoobschtschenija centralnogo Instituta Metallow Leningrad] 16. 127—33. 1934.) HOCHSTEIN.

**A. M. Jeliestratow und A. E. Issajew**, *Röntgenographische Untersuchung einiger nitrierter Stähle*. Röntgenograph. Unterss. von nitrierten Stahlproben der Zus. 0,33% C, 0,4% Mn, 0,31% Si, 0,1% V, 0,34% Mo, 1,15% Cr, sowie 0,33% C, 0,5% Mn, 0,26% Si, 1,15% Cr. Die Nitrierung wurde bei 480—525° im NH<sub>3</sub>-Strom während 3—48 Stdn. ausgeführt. Unters. über die Verteilung der Grundphasen des Systems Fe-N ( $\alpha$ -,  $\gamma'$ -,  $\epsilon$ -,  $\alpha + \gamma'$ - u.  $\epsilon + \gamma'$ -Phasen) hinsichtlich der Tiefe ihres Auftretens in der nitrierten Schicht u. im Zusammenhang mit dem Zustandsdiagramm. Diffusion in der  $\epsilon$ -Phase. Best. der Veränderung der Parameter. Abhängigkeit des Charakters der nitrierten Schicht von der Nitrierdauer. Effekt der Zweiteilung der  $\epsilon$ -Phase-Linien. Korrelation der Härte mit der Struktur der Schicht. Angaben über den Verlauf einiger Prozesse, die in der nitrierten Schicht auftreten. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 4. 864—79. 1934. Röntgenograph. Labor. des Werkes „Bolschewik“.) HOCHST.

**J. A. Trotzki und J. G. Schwidkowski**, *Methode zur Untersuchung der thermischen Ausdehnung von Stahl*. Dilatometr. Best. des linearen therm. Ausdehnungskoeff. von 21 Stahlsorten, u. zwar im Ausgangszustand u. im ausgeglühten Zustand, sowie bei 5 von diesen Stählen im gehärteten Zustand. Best. der Ac<sub>1</sub>-, Ac<sub>3</sub>-, Ar<sub>1</sub>- u. Ar<sub>3</sub>-Punkte. Beschreibung der Unters.-App. sowie Darst. der Resultate in Schau-



bildern. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 1092—1101. 1934. Physikal. Labor. für Wärme „Niophysiki M G U.“) HOCHSTEIN.

**E. G. Mahin und E. F. Lee**, *Der Einfluß nichtmetallischer Einschlüsse auf die Ausscheidung von Primärzementit in übereutektoiden Stählen*. Nichtmetall. Einschlüsse beeinflussen die Lage des Primärzementitnetzwerkes in übereutektoiden Stählen. Gel. Unreinigkeiten werden in den austenit. Zonen abgesondert, die in unmittelbarer Nachbarschaft der Einschlüsse sind. Diese Absonderungen verursachen ihrerseits den Beginn der Primärzementitausscheidung, bevor  $Ar_{cm}$  für die anderen Komponenten der festen Lsg. erreicht wird. (Trans. Amer. Soc. Metals 23. 382—97. Juni 1935.) HOCH.

**Heinz Döpfer und Hans-Joachim Wiester**, *Der Einfluß der Legierungselemente auf die Umwandlungen des Austenits und die Festigkeitseigenschaften legierter Stähle bei gestufter Vergütung*. An Stählen mit 0,6% C u. je 2% verschiedener Legierungselemente (Cr, Si, Mo, V, Mn, Ni) wurde der Umwandlungsablauf des unterkühlten Austenits magnetometr. verfolgt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit steigt danach oberhalb des Martensitpunktes zu einem zwischen etwa 300 u. 400° gelegenen Höchstwert. Bei den mit Cr, Mo u. V legierten Stählen fällt sie dann zu einem bei etwa 500° gelegenen Gebiet hoher Beständigkeit des unterkühlten Austenits ab u. steigt erst im Perlitgebiet wieder an, während bei den mit Ni, Mn, Si u. W legierten Stählen das Gebiet der Zwischenstufe unmittelbar in die Perlitstufe übergeht. Das Auftreten eines Beständigkeitsgebietes bei den Cr-Ni-Stählen, wie sie WEVER, LANGE u. JEL-LINGHAUS (vgl. C. 1932. II. 3607 bzw. I. 2227) untersucht haben, ist demnach auf den Cr-Geh. zurückzuführen. Die Umwandlung des Austenits setzt vielfach erst nach einer gewissen Anlaufzeit ein, die vor allem bei niedrigeren Temp. u. im Beständigkeitsgebiet bei 500° beträchtliche Werte annehmen u. sowohl durch den Legierungszusatz als auch durch den C-Geh. stark beeinflußt werden kann. Anlaufzeit u. größte Umwandlungsgeschwindigkeit zusammen geben einen Anhalt für die bei prakt. gestufter Härtung u. Vergütung einzuhaltenden Bedingungen. Unterss. an verschiedenen legierten Proben ergaben, daß bei gestufter Vergütung im günstigsten Falle die bei üblicher Vergütung erreichten Festigkeitswerte erzielt werden. Die gestufte Vergütung dürfte daher im Betriebe nur in Sonderfällen als Hilfsmittel zur Vermeidung von Spannungen u. Härterissen zu empfehlen sein. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 541—48. Juni 1935. Gelsenkirchen u. Essen, Bericht Nr. 304 des Werkstoffausschusses d. Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) FRANKE.

**H. Döpfer und H.-J. Wiester**, *Der Einfluß der Legierungselemente auf die Umwandlungen des Austenits und die Festigkeitseigenschaften legierter Stähle bei gestufter Vergütung*. Ausführliche Wiedergabe der vorst. ref. Arbeit. (Techn. Mitt. Krupp 3. 87—99. Juni 1935.) FRANKE.

**A. Ignatow**, *Flocken und Haarrisse in legierten Stählen*. Flocken entstehen in größeren Profilen von Spezialstahl durch das Erkalten der Blöcke von Oberflächentemp. über 700°. Jedoch auch das Erkalten des Blockes von einer Oberflächentemp. von 600° garantiert keine Freiheit von Flockenbldg. Je größer der Querschnitt des gewalzten Metalles ist, um so größer auch die Menge der Flocken. Eine Warmbehandlung, besonders das Halten der Temp. beim Glühen des Metalls bei hohen Temp., beseitigt unter n. Herst.-Bedingungen ohne mechan. Einw. die Flocken nicht, wenn das Metall mit ihnen versehen war. Eine Methode zur Vermeidung der Flockenbldg. besteht in der Art der Abkühlung des Metalles nach der Warmbehandlung, wobei die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht größer als 2° pro Minute u. für einige legierte Stähle noch weniger sein darf. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyshlennosti] 14. Nr. 12. 126—29. 1934.) HOCHSTEIN.

**N. P. Goss**, *Neue Entwicklung bei elektrischem Bandstahl, der durch feines Gefüge gekennzeichnet ist und Eigenschaften angenähert denen eines Einkrystals besitzt*. Herst. eines Bandstahles mit ca. 3% Si durch Warmwalzen, Warmbehandlung u. Kaltwalzen mit außerordentlich geringen Hysteresisverlusten ähnlich denen eines Einkrystalles. Das fertige Band besitzt ein feines Korngefüge u. die Krystalle sind vollständig regellos verteilt. Die aufgezeichneten magnet. Kurven dieses feingekörnten Werkstoffes sind von der gleichen Symmetrie u. Größe wie die eines Einkrystals von gleicher chem. Zus. Angabe über die Verarbeitung des ferromagnet. Werkstoffes zur Herst. der magnet. Eigg. (Trans. Amer. Soc. Metals 23. 511—44. Juni 1935.) HOCHSTEIN.

**I. S. Morosow**, *Verwendung von Chlor in der Nichteisenmetallurgie*. In der Abhandlung nimmt Vf. zu dem Aufsatz von TSCHICHIKOW u. BRECHSTEDT (C. 1934. II. 3038) Stellung. Auf Grund von in der Praxis im Großen durchgeführten Verss.,



die unter denselben Bedingungen, wie sie in der vorgenannten Arbeit angegeben wurden, durchgeführt wurden, kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Verwendung von Chlor in der Nichtisenmetallurgie noch nicht genügend geklärt sei, da bei einigen Verss. der Prozentsatz der Verflüchtigung an  $\text{PbCl}_2$  größer gewesen sei als für  $\text{ZnCl}_2$ , während bei anderen Verss. unter genau den gleichen Bedingungen das Gegenteil beobachtet wurde. Zur Klärung dieser Frage werden weitere Verss. über das Verh. der einzelnen Komponenten angeregt. (Nichtisenmetalle [russ.: *Zwetyne Metally*] 9. Nr. 6. 79—81. 1934.) HOCHSTEIN.

G. Sille, *Chemische Umsätze im Dreistoffsystem: Kupfer-Schwefel-Sauerstoff*. In einer umfangreichen Unters. werden die bisher über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten nachgeprüft, wobei Vf. zu folgenden Schlüssen kommt: 1. eine eindeutige Feststellung über den primären Dissoziationsverlauf des n.  $\text{CuSO}_4$  konnte nicht erbracht werden, weil evtl. gebildetes primäres, freies  $\text{CuO}$  sich an überschüssiges  $\text{CuSO}_4$  nach  $\text{CuO} + \text{CuSO}_4 = \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$  im Beständigkeitsgebiet des bas. Cuprisulfates anlagern muß. 2. Im System  $\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$  findet beim Erhitzen im neutralen Gasstrom lediglich der Umsatz  $\text{Cu}_2\text{S} + 6 \text{CuO} = 4 \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$  statt. Er stellt kein umkehrbares Gleichgewicht dar. 3. Im System  $\text{Cu} \cdot \text{CuSO}_4$  tritt beim Erhitzen im neutralen Gasstrom ein Umsatz ein, der zunächst zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  führt. Auch dieser Umsatz ist nicht umkehrbar. 4. Im System  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuSO}_4$  ist beim Erhitzen im neutralen Gasstrom ein Hauptumsatz, der zu  $\text{CuO}$  u.  $\text{SO}_2$  führt, am wahrscheinlichsten. Im Erhitzungsgut ist je nach den Vorbedingungen bas. Cuprisulfat neben freiem  $\text{CuO}$  nachzuweisen. 5. Im System  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuSO}_4$  ist beim Erhitzen im neutralen Gasstrom lediglich die Umsetzung nach  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$  festzustellen. Beim Überschuß an  $\text{Cu}_2\text{S}$  tritt nach Ablauf der genannten Umsetzung eine Rk. zwischen  $\text{Cu}_2\text{O}$  u.  $\text{Cu}_2\text{S}$ , die zu Cu-Metall führt, ein. 6. Eine beobachtete S-Abscheidung wurde auf den Zerfall von  $\text{SO}_2$  zurückgeführt. 7. Auftreten von Sulfiten in den Erhitzungsprodd. war in keinem Falle nachzuweisen. Die Befunde von REINDERS u. GOUDRIAAN (C. 1923. I. 1008) u. NEUMANN, LANGER u. KÖHLER (C. 1931. II. 2924) wurden im wesentlichen bestätigt. Es folgen Erläuterungen zu den für die Unters. verwendeten chem. Trennungsverf. für die einzelnen Cu-Verbb. (Metall u. Erz 32. 270—83. 297—312. Juni/Juli 1935.) JÜNGER.

H. H. Parrett, *Kupfer-Siliciumlegierungen hoher Dehnbarkeit*. Cu-Si-Legierungen mit 4—4,7% Si erreichen in Form dünner Drähte höhere Festigkeit als P-Bronze, dabei liegt die Dehnung zwischen 41 u. 43%. Legierungen mit 3—4% Si haben niedrigere Festigkeit, u. bei Si-Gehh. unter 3% besteht gegenüber P-Bronze keine Verbesserung. Si-Gehh. über 4,7% machen den Werkstoff spröde. Schnelles Anlassen auf möglichst niedrige Temp. ist empfehlenswert. (Metal Ind., London 46. 349—50. 29/3. 1935.) GOLDBACH.

P. F. Swirin, *Messing und seine Verschleißigenschaften im Vergleich mit Zinnbronze*. Der Vf. empfiehlt die Legierung: 55,60% Cu, 0,60% Sn, 1,3% Fe, 0,5% Mn, Rest Zn als Ersatz für Bronze als Werkstoff für Lager. (Metal Ind. Herald [russ.: *Westnik Metallpromyshlennosti*] 14. Nr. 12. 102—06. 1934.) HOCHSTEIN.

E. Stevan, *Messingspritzguß*. (Vgl. C. 1935. I. 3466.) Genaue Beschreibung der Arbeitsweise, des Formenbaues u. der Formbaustoffe, sowie der für Spritzguß gebräuchlichen Messinge. (Metal Ind., London 46. 321—22. 22/3. 1935.) GOLDBACH.

Charles B. Jacobs jr., *Verbesserte Einrichtungen und Legierungen erleichtern den Messingspritzguß*. Kurzer Hinweis auf die Spritzgießmaschinen von JOSEPH POLAK, Prag u. der AMERICAN BRASS CO. (die erste arbeitet mit Metall im plast., die zweite im fl. Zustand). Die Legierung mit 60% Cu u. 40% Zn hat den niedrigsten F. für Messing u. wird deshalb am häufigsten für Spritzguß verwendet. Zusatz von Pb erweitert den plast. Bereich u. verbessert die Zugspanbarkeit. Al-Zusatz verhindert die Oxydation der Schmelze, die längere Zeit im Vorratstiegel fl. gehalten werden muß. Sn-Zusatz steigert das Formfüllungsvermögen. — Der Einfluß des Pb-Geh. u. des Querschnitts auf die Festigkeit von Messing-Sand- u. Spritzguß wird in einer Zahlentafel dargelegt. (Steel 96. Nr. 11. 38—40. 18/3. 1935. Waterbury, Connecticut, American Brass Co.) GOLDBACH.

F. Howitt, *Formsandfragen in der Messinggießerei*. Diskussion über Feuchtigkeitsgeh., Korngröße u. Bindemittel von Formsanden. 10 Kurvenblätter zeigen den Anteil der verschiedenen Korngrößen bei Sanden bestimmter mittlerer Korngröße. (Foundry Trade J. 53. 9—13. Metal Ind., London 47. 8—12. 37—40. 1935.) GOLDBACH.

P. I. Gradussow, *Normales Manganin mit Aluminium und seine Eigenschaften*. Es wurde Manganin, bei dem der Ni-Geh. durch Al ersetzt ist, mit der Zus. 84,62% Cu,



11,63% Mn, 2,88% Al, 0,87% Beimengungen auf sein Verh. beim Schmelzen, Abgießen, Heißwalzen u. Kaltziehen untersucht, wobei festgestellt wurde, daß es sich hierbei nicht von n. Manganin unterscheidet. Die mechan. Eig. unterscheiden sich ebenfalls bis zu Temp. von 700° nicht von denen des n. Manganins. Manganin mit Al-Gehh. besitzt jedoch bei erhöhten Temp. einen höheren spezif. OHmschen Widerstand. Bei einer Abschreckung von 700° u. höher besitzt es einen mindestens um 10% höheren OHmschen Widerstand als n. Manganin. Als Arbeitstemp. kommt das Gebiet bis 400° für Al-haltiges Manganin in Frage. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 9. Nr. 6. 101—04. 1934.) HOCHSTEIN.

**P. I. Gradussow**, *Technologische Eigenschaften von doppeltem Manganin*. „Doppeltes Manganin“ wird vom Vf. eine Legierung mit etwa 75% Cu, 20% Mn u. 5% Al genannt, die im Gußzustand einen um 63% höheren spezif. OHmschen Widerstand (0,7 Ohm·qmm/m) als n. Manganin besitzt. Die Unters. ergibt, daß doppeltes Manganin einer Abschreckung von 700° u. höher unterworfen werden muß. Diese Abschreckung verschlechtert die mechan. Eig. der Legierung in bezug auf die Kaltbildsamkeit, verringert die Dehnung u. erhöht die Streckgrenze bis nahe an die Zerreißeigigkeit. Im allgemeinen ist die Legierung nur wenig plast. u. daher schwer durch Ziehen kaltzuverformen. Die günstigste Glühtemp. liegt bei 800° mit nachfolgender langsamer Abkühlung. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 9. Nr. 6. 105—11. 1934.) HOCHSTEIN.

**P. I. Gradussow**, *α-Aluminiumbronze und ihre mechanischen Eigenschaften*. Durch bestimmte Schmelz- u. Gießbedingungen kann man eine genügend hohe Dichtigkeit von Blöcken aus Al-Bronze mit  $6,5 \pm 0,5\%$  Al, Rest Cu, sicherstellen. Diese Legierung kann infolge hoher Bildsamkeit im w. u. k. Zustand gut w. u. k. verwalzt u. k. gezogen werden. Als Stangen, Draht u. Bänder besitzt die Legierung um etwa 1,5 mal so hohe mechan. Eig. als Phosphorbronze u. zwar sowohl im k. Zustande als auch bei erhöhter Temp. Als Federwerkstoff besitzt sie hohe Zähigkeit u. ist in bezug auf die Korrosions-eig. nicht der Phosphorbronze unterlegen. Auch in bezug auf den Widerstand gegen Reibung ist die Legierung wertvoll. Sie wird daher vom Vf. als Ersatz für die Phosphorbronze im Maschinenbau u. als Federwerkstoff empfohlen. Lediglich soll von ihrer Verwendung als Werkstoff für metall. Drahtgitter (0,03—0,07 mm Durchmesser) abgesehen werden. (Nichteisenmetalle [russ.: Zvetnye Metally] 9. Nr. 7. 126—37. 1934.) HOCHSTEIN.

**N. K. Koshina**, *Über die Methodik der Röntgenanalyse des Rekristallisationsvorganges in Duralumin*. Ausarbeitung einer einfacheren Methodik der Röntgenanalyse zur Best. der Duraluminrekristallisation. Es wurden nur solche Proben untersucht, bei denen die ersten Debyeringe auf den Debyeaufnahmen völlig fehlten oder nur schwach auftraten. Bei grobkristallinen Duraluminproben konnte bei einer Expositionszeit von 5 Min. die Intensität der Bremsstrahlung herabgesetzt u. die an den Debyeringen liegenden Interferenzflecken sichtbarer gemacht werden, wobei die Debyeringe durch aufeinanderfolgende Aufnahmen verschiedener Stellen derselben Proben bei in der Richtung quer zum Röntgenstrahl fortschreitender Verschiebung erhalten wurden. Bei feinkristallinen Proben wird das Fehlen der Debyeringe durch das Vorhandensein einer deutlichen Rekristallisationstextur erklärt. Ebenso wurde vom Vf. die Anwendbarkeit kleiner Expositionszeiten bei der Rekristallisationsanalyse von nicht vollständig rekristallisierten Proben untersucht. Der Vf. kommt zu dem Schluß, daß bei Röntgenunterss. von feinkörnigen, rekristallisierten Duraluminproben das Objekt fortschreitend zu verschieben ist u. daß das Fehlen von Debyeringen bei grobkörnigen Proben kein Beweis für das Vorhandensein von regelloser Krystallorientierung ist. Ferner soll bei feinkörnigen Proben, wenn Debyeringe nicht vorhanden sind, die Probe unter einem Winkel aufgenommen werden. Kleine Expositionszeiten sind bei Röntgenunterss. sowohl bei völlig rekristallisierten als auch bei solchen Proben anwendbar, die noch Spuren der Kaltverformung besitzen. (Mitt. Forsch.-Inst. für Luftfahrt Material-Prüf. U. d. S. S. R. [russ.] Nr. 17. 14 Seiten. 1934.) HOCHSTEIN.

**W. C. Devereux**, *Herstellungsmethoden und ihr Einfluß auf die Konstruktion*. An Guß- u. Schmiedestücken aus Al-Legierungen (meist Beispiele aus dem Flugzeugbau) wird gezeigt, wie durch verschiedene Gieß-, Wärmebehandlungs-, Warm- u. Kaltverformungsarten die Eig. des betreffenden Bauteils weitgehend geändert werden. (Metal Ind., London 45. 489—93. 513—16. 30/11. 1934.) GOLDBACH.

**F. Weiss**, *Das Schleifen und Polieren der Leichtmetalle*. Silumin, sowie Rein-Al u. Al-Legierungen mit geringen Mengen anderer Metalle, die verhältnismäßig weich



sind, werden mit Carborundum geschliffen, während man für Legierungen von hoher Zugfestigkeit, z. B. Duralumin, Elektrokorund verwendet. Die Poliermassen enthalten meist Tripel oder Wienerkalk, Polierrot, geschlämmte Tonerde. Einige Rezepte werden angegeben. Massenartikel lassen sich nach dem Trommelverf. polieren. Als Poliersalz hat sich in diesem Falle eine Mischung aus  $\text{NaHSO}_4$ , Na-Tartrat u. einem Gleitmittel (Saponin oder Nekal) bewährt. (Oberflächentechnik 12. 151—52. 18/6. 1935.) KUTZELNIGG.

**W. G. Shiwow**, *Über eine Sublimationsauffangevorrichtung für Magnesiumbäder*. Best. des  $\%$ -Geh. der Verdampfung von Mg-Bädern u. Unters. der Zus. des Sublimats in Abhängigkeit von der Temp. u. prozentualen Zus. des Elektrolyten ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  u.  $\text{NaCl}$ ). Auf Grund von Labor.-Unterss. wird eine Auffangevorr. für die Sublimationsprodd. entworfen. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 3. Nr. 7. 31—34. 1934.) HOCH.

**Gotthard E. Lenk**, *Analyse von Gold-Palladium-Silberlegierungen*. Schwierigkeiten bei der Analyse von Au-Pd-Ag-Legierungen. Zu ihrer Überwindung wird Au zweckmäßig nach Fällung mittels schwefliger Säure bestimmt, Rückhalte an anderen Elementen werden bei deren Best. verrechnet. Ag wird als Chlorsilber bestimmt; dabei muß das Ag aus sehr stark verd. Lsg. durch tropfenweise Zugabe höchstens 10%ig.  $\text{HCl}$  unter starkem Rühren ausgefällt werden, um vollständige Pd-Freiheit des Chlorsilbers zu erreichen. In einer Tafel sind die Angaben (Verdünnungsgrad) zusammengestellt, unter welchen Bedingungen bei gegebenem Pd-Geh. Pd-freie Chlorsilberndd. erhalten werden. Bei Berechnung des Ag-Geh. ist die Löslichkeit des Chlorsilbers u. der Ag-Rückhalt des Au zu beachten. Pd wird in üblicher Weise mit Dimethylglyoxim aus dem Filtrat der Chlorsilberfällung gefällt. Der Nd. kann entweder direkt ausgewogen werden, oder er wird auf aschefreiem Papierfilter aufgefangen u. mit diesem durch starkes Glühen zu metall. Pd verascht. — Ein Nachtrag bezieht sich auf die Analyse von Au-Pt-Pd-Ag-Legierungen. Auch hier wird die Fällung von Au mittels schwefliger Säure angewandt, die gegenüber der Fällung mittels Ferrochlorid den Vorteil hat, daß sie in höchstens 3 Stdn. beendet ist, daß die Lsg. noch h. filtriert werden kann u. daß keine die spätere Abscheidung des Pd u. Pt störende Verb. in die Lsg. gebracht wird. (Metall u. Erz 32. 95—98. 1/3. 1935. Amsterdam.) GOLDBACH.

**S. W. Sserensen**, *Das Problem der Metallermüdung*. Auf Grund von Literaturangaben kommt der Vf. zum Schluß, daß ca. 95% sämtlicher Brüche im Maschinenbau auf Metallermüdung zurückzuführen sind. Diese Verluste werden mit denen der Korrosion verglichen, wobei jedoch die Schäden durch Metallermüdung infolge der Plötzlichkeit ihres Auftretens im Betrieb u. auf dem Transport größere Schwierigkeiten verursachen. Die heutigen physik. Unterss. geben über die Vorgänge im Atomaufbau der Krystalle unter dem Einfluß von wechselnden Belastungen noch kein klares Bild. Lediglich auf Grund von mkr. Unterss. (feine Risse) kann auf Metallermüdung geschlossen werden. Der Vf. weist auf die Notwendigkeit der weiteren Entw. physikal. u. chem. Unters.-Methoden zwecks Studiums der Ermüdungserscheinungen im Anfangszustand im Dienste der russ. Metallindustrie hin. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] 14. Nr. 12. 42—46. 1934.) HOCHSTEIN.

**A. M. Borsdyka**, *Die Schlagprobe nach Charpy bei hohen Temperaturen*. Die bekannte Kerbschlagunters. für Metalle kann für niedrige (unter  $0^\circ$ ) u. für Temp. bis  $400^\circ$  verwendet werden. Bei Unters.-Temp. oberhalb  $400^\circ$  ist die Berechnung des Temp.-Abfalles von dem Augenblick des Herausnehmens der Probe aus dem Ofen bis zum Schlag sehr schwierig, so daß die Unters. ungenau wird. Bei Unters.-Temp. von über  $400^\circ$  muß daher die Temp. der Probe unmittelbar im Augenblick des Schlages durch ein in der Probe angebrachtes Thermoelement festgestellt werden. Der Vf. empfiehlt als Standardschlagprobe die Probe nach CHARPY. (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fiziki] 4. 1231—37. 1934.) HOCHSTEIN.

**W. W. Smirnow**, *Einfluß eines exzentrischen Schlitzes in den Schlagproben auf die Größe der Kerbschlagzähigkeit*. Auf Grund ausgeführter Verss. u. Berechnungen kommt der Vf. zu dem Schluß, daß eine max. Schlitzexzentrizität von 0,29 mm bei Kerbschlagproben nach CHARPY keinen bemerkenswerten Einfluß auf die Größe der Kerbzähigkeit ausübt. Offenbar wird jedoch eine Schlitzexzentrizität, die kleiner als die max. ist, einen noch geringeren Einfluß ausüben; deshalb wird vom Vf. eine zulässige Exzentrizität von 0,15 mm bei den CHARPY-Kerbschlagproben vorgeschlagen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 648—52. 1934.) HOCHSTEIN.

**N. M. Orlow**, *Zur Frage über die Prüfungsmethodik des Kriechens von Metallen bei Torsionsbeanspruchungen*. Beschreibung des Unters.-App. zur Best. des Kriechens



von Metallen bei Torsionsbeanspruchungen. Angabe der Unters.-Methodik u. Ausführung der Best. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 652—54. 1934.) HOCHSTEIN.

**A. Wallichs**, *Zerspanungsforschungen in den Versuchsfeldern deutscher Hochschulen*. Unterss. über die Zerspanbarkeit u. die Bearbeitbarkeit durch Bohren von legierten u. unlegierten Baustählen, Gußeisen u. Stahlguß. Darst. der Resultate in Standzeit-Schnittgeschwindigkeitsschaubildern. (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 2. 5—14. Nr. 3. 3 bis 12.) HOCHSTEIN.

**R. Berthold und F. Stäblein**, *Durchleuchtung von Schweißungen großer Wandstärke mit Mesothorstrahlung*. Es werden einige Einzelheiten über die Durchleuchtung von elektr. Schweißungen von etwa 100 mm Wandstärke mit einem Mesothorpräparat der DEGEA (300 mg) mitgeteilt. Belichtungszeit 13 Stdn. bei einem Abstand von 1 m zwischen Präparat u. Film. Fehlererkennbarkeit schätzungsweise rund 3%. — Prakt. Fall: Rk.-Kammer für die Petroleumindustrie. (Techn. Mitt. Krupp 3. 127—28. Juni 1935. Berlin; Essen.) SKALIKS.

—, *Bearbeitungsfähigkeit und Schweißbarkeit*. Angaben über die Bearbeitbarkeit mit spanabhebenden Werkzeugen u. über die Schweißbarkeit von Stählen in Abhängigkeit von dem mkr. u. makroskop. Stahlgefüge nach einer Kaltverarbeitung u. Normalisierung sowie von dem Einfluß verschiedener Legierungselemente, wie z. B. S, Se u. Mo. (Iron Steel Ind. Brit. Foundryman. 8. 412. Juli 1935.) HOCHSTEIN.

**Heinz Becker**, *Über die Schmiedbarkeit von Schweißverbindungen*. Es wurde der Einfluss des Schmiedens auf verschiedenartig hergestellte Schweißverb. unter Verwendung von St 37,11 (0,10% C, 0,04% P, 0,40% Mn, 0,03% S, 0%, Si, 0,15% Cu) als Baustoff untersucht. Es wurde festgestellt, daß beim elektr., autogenen u. arcatomen Schweißen mit unlegierten, blanken Zusatzdrähten durch das Schmieden keine Verbesserung der Zerreißfestigkeit eintritt; daß ferner der Biegewinkel bei den elektr. Schweißen bei einer Schmiedewärme von 800—700° wegen krit. Verformung etwas abfällt, um alsdann bei höheren Schmiedewärmen gegenüber den ungeschmiedeten Proben anzusteigen, während bei der Autogen- u. Arcatomschweißung keine Steigerung mehr möglich ist, da die Proben bereits im Anlieferungszustand 180° Biegewinkel erreichen. Die Kerbzähigkeit der elektr. Blankdrahtschweißungen wird durch das Schmieden infolge des hohen O- u. N-Geh. verschlechtert; bei der Autogen- u. Arcatomschweißung tritt bei einer Schmiedewärme von 800—700° wegen der krit. Verformung zuerst eine Verschlechterung der Kerbzähigkeit ein. Durch das Schmieden bei 1050—950° wird dagegen die Kerbzähigkeit infolge Kornverfeinerung wesentlich verbessert, noch höhere Schmiedewärmen bedingen alsdann wieder einen kleinen Zähigkeitsabfall wegen des entstehenden Grobkornes. Auch die Dauerbiegefestigkeit wird infolge des Ausgleiches der Wärmespannungen, ferner infolge Zuschmiedens von Schweißporen bei der elektr. Schweißung u. wegen Vergütung der Schweiße erhöht; die verschiedenen Schmiedewärmen scheinen keinen erkennbaren Einfluß auf die Höhe der Dauerbiegefestigkeit zu haben. Bei einer Verformung von 20 u. 40% werden bei allen Schweißverb. die gleichen stat. u. dynam. Güterwerte erzielt. Bei sämtlichen Verb., die mit Zusatzdrähten höheren C- u. Mn-Geh. geschweißt sind, wird durch das Schmieden bei 1050—950° in fast allen Fällen eine Erhöhung der mechan. Güterwerte erreicht, wobei die Zusatzdrähte zu den höchsten Schmiedegütegraden führen, bei denen durch die erhöhten Legierungsbestandteile eine stärkere Desoxydation eintreten kann. — Es werden vom Vf. zwei Prüfverf. entwickelt, um die Schmiedbarkeit einer Schweiße sowohl laboratoriums- als auch werkstättenmäßig zu ermitteln. (Autogene Metallbearbeitg. 28. 193—202. 1/7. 1935. Dortmund, Versuchsanstalt der HOESCH-Köln Neuessen A.-G. für Bergbau u. Hüttenbetrieb.) FRANKE.

**Franz Rapatz und Werner Hummitzsch**, *Übergangsgefüge bei der Schmelzschweißung mit austenitischen Zusatzwerkstoffen*. Verss. zur Klärung der Frage, welche Gefügestände sich an der Übergangsstelle zwischen Grundwerkstoff u. Schweiße bilden u. wie sich diese Gefügearten auf die Eig. der Schweißverb. auswirken können, ergaben, daß als Übergang zwischen Schweiße u. Grundwerkstoff meist Martensit auftritt, jedoch in Ausnahmefällen bei niedrigem C-Geh. der Schweiße u. des Grundwerkstoffs vielleicht auch Ferrit. Bei höherem C-Geh. des Grundwerkstoffes dringt der Austenit der Schweiße längs der Korngrenzen ein. Nickelaustenit erzeugt zäheren Übergang als Manganaustenit, wahrscheinlich weil Ni infolge seiner geringeren Diffusionsgeschwindigkeit dünnere Martensitübergangsschichten erzeugt als Mn; ein



Nachteil des Mn ist auch die größere Überhitzungsempfindlichkeit des Manganmartensits. Cr u. Mo erleichtern die Schweißbarkeit, haben aber auf das Gefüge weit geringeren Einfluß als Ni u. Mn. Bei Schweißungen mit Mn-Stählen treten leicht Härte- u. Schrumpfrisse ein: Härterisse wegen der Überhitzungsempfindlichkeit des Manganmartensit u. Schrumpfrisse wegen der großen Wärmeausdehnung der austenit. Mn-Stähle. Niedriger C-Geh. sowohl des Grundwerkstoffes als auch der Schweiße begünstigt eine verformungsfähige Verb. Bei Nickelaustenit kann man mit dem C-Geh. der Schweiße u. auch mit dem des Grundwerkstoffes höher gehen. Austenit. Zusatzwerkstoffe mit niedrigem C-Geh., vor allem Ni- u. Ni-Cr-Stähle, machen die Verb. mit dem bekannten verschleißfesten Stahl mit 12% Mn u. perlit. Stählen auch höheren C-Geh. gut möglich. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 555—56. Juni 1935. Düsseldorf-Oberkassel, Mitteilung aus der Versuchsanstalt des Stahlwerks Düsseldorf, Gebr. BÖHLER u. Co., A.-G.)

FRANKE.

**A. N. Kopzik und J. M. Jassny**, *Untersuchung über das Schweißen von Molybdänstäben*. Ratschläge für das Schweißen von Mo-Stäben. (Seltene Metalle [russ.: Redkie Metally] 3. Nr. 6. 27—35. 1934.)

JUNGER.

**Walter R. Meyer und Clarence C. Helmle**, *Die Struktur polierter Metalloberflächen*. Sammelreferat. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 22. Nr. 2. 29—39. Febr. 1935. Bridgeport, Conn. General Electric Co.)

KUTZELNIGG.

**Ch. Chrapkowski**, *Nomogramme für Wärmerechnungen an elektrolytischen Zellen*. Vf. hat Nomogramme aufgestellt, mittels deren sich ablesen lassen: 1. die Wärmeverluste durch die Ofenwände elektrolyt. Zellen als Summe von Konvektion u. Strahlung bzw. getrennt für diese Verlustquellen für eine beliebige Temp.-Differenz u. für Wände beliebigen Materials für  $m^2/\text{kcal}/\text{Stde.}$ ; 2. die durch die Ofenwände abgeleitete Wärmemenge  $Q = k(t_1 - t_2) \text{ kcal}/m^2/\text{Stde.}$  u. der Wärmeleitungskoeff. bzw. sein reziproker Wert. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] 4. Nr. 2. 50—57. Febr. 1935.)

JUNGER.

**Nathalie Goldovski**, *Theorien der Metallkorrosion*. Allgemeine Übersicht über die verschiedenen bestehenden Theorien. (Nature, Paris 1935. I. 540—42. 15/6.)

FKE.

**Henri Leroux**, *Das Korrosionsproblem: seine Lösung durch die korrosionsbeständigen Stähle*. Es wird ein Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten des Korrosionsschutzes (Überzug, Verwendung von nichtmetall. Materialien, von reinen u. schwachlegierten Werkstoffen sowie von Legierungen) gegeben u. die geschichtliche Entw. der korrosionsbeständigen Stähle geschildert. (Métaux et Machines 18. 341—44. Dez. 1934.)

FRANKE.

**Hermann Vollbrecht und Egbert Dittrich**, *Über den Angriff von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Stähle unter hohem Druck und bei erhöhter Temperatur*. Zwei Druckgefäße aus niedrig legiertem Cr-Ni-Stahl (0,4% C, 3—4% Ni, 0,8—1% Cr), von denen unter sonst gleichen Bedingungen (200 at Druck, 300° Wandtemp., 20 000 Betriebsstdn.) das eine mit Wasserstoff, das andere mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasserstoff in Berührung gekommen war, wurden auf die Veränderungen ihrer mechan. Eig., sowie ihres C- u. S-Geh. geprüft. Es zeigte sich dabei, daß der Wasserstoffangriff viel tiefer in den Stahl dringt als der Schwefelangriff u. daß sogar die durch den Schwefel gebildeten Sulfide dem Wasserstoffangriff einen gewissen Widerstand entgegensetzen, da sie einen mehr oder weniger großen Teil der interkristallinen Zwischenräume ausfüllen. Auch wurde bestätigt, daß die Korrosionsgeschwindigkeit je nach Höhe der Druck- u. Wärmebeanspruchung verschieden ist u. sich demnach entsprechend den beiden Hauptbeanspruchungsrichtungen verschieden stark auswirkt. (Chem. Fabrik 8. 193—96. 29/5. 1935. Konstanz, Labor. der Hiag-Verein Holzverkohlungs-Industrie G. m. b. H.)

FRANKE.

**S. Saito und N. Yamamoto**, *Verminderung des Verschleißes bei Verwendung verschiedener Werkstoffe für Bremsklötze und Stromabnehmerrollen*. Zwecks Unters. des Verschleißes von Bremsklötzen durch Stahlgußräder wurden gegen ein sich drehendes Rad aus C-Stahl (S.A.E. 1075) auf zwei sich gegenüberliegenden Seiten Probestücke aus bei 845° geglühtem C-Stahl mit 0,70% C bzw. aus unbehandeltem Gußeisen, dessen Zus. mit 2,80% C, 1,37% Si, 0,73% Mn, 0,79% P der von Bremsklötzen entsprach mit einem Druck von 100 kg gepreßt. Bei Anwendung von zwei Stahlproben betrug nach einer gewissen Einlaufzeit die Menge des abgeriebenen Werkstoffes 4,5 g/Stde. Bei Ersatz einer Stahlprobe durch eine solche aus Gußeisen ergab sich ein Anstieg dieses Betrages für Gußeisen auf 6 g/Stde. u. für Stahl ein Absinken auf 0,01 g/Stde. Bei Anwendung von zwei gußeisernen Proben erreichte der Betrag der Abnutzung



sogar 11,5 g/Stde. Verss. über den Einfluß der Pressung auf die Höhe der Abnutzung ergaben bei konstant gehaltenem Druck für die Stahlprobe, daß der Stahlverschleiß bedeutend vermindert werden konnte, wenn der Druck für Gußeisen verringert wurde. Daher soll der Druck bei Gegenüberstellung von Stahl u. Gußeisen 0,1 kg/mm<sup>2</sup> u. bei Gegenüberstellung von zwei gußeisernen Bremsklötzen 0,07 kg/mm<sup>2</sup> nicht überschreiten, während bei gleichzeitiger Verwendung von Stahl- u. Teakholzbremsklötzen der Verschleiß von Stahl prakt. völlig unterdrückt werden konnte. Weitere Verss., die den Verschleiß von Cu-Draht durch die beiden Rollen eines Stromabnehmers klären sollten, zeigten eine mit der Zeit zunehmende Abnutzung des Drahtes u. der einen Rolle, wenn diese gleichfalls aus Cu bestanden. Durch Ersatz einer Rolle durch eine gleiche aus Hartgummi wurde der Verschleiß bedeutend herabgesetzt u. konnte sogar durch Verwendung einer Kunstharzrolle völlig verhindert werden. Die sich bei der Reibung abspielenden Vorgänge u. die erhaltenen Ergebnisse werden von den Vff. ausführlich diskutiert, wobei sie zu der Schlußfolgerung kommen, daß eine Verminderung der Abnutzung zweier Werkstoffe durch einen dritten nur dann möglich ist, wenn der letztere spröde ist u. bei der Reibung in sehr feine Teilchen zerfällt, wobei die Härte dieser Partikelchen geringer als die der beiden anderen Werkstoffe sein muß. Wenn durch diese abgeriebenen Teilchen noch die Oxydation der anderen Werkteile verhindert wird, so kann die Abnutzung prakt. auf einen Kleinstwert herabgedrückt werden. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Theorie ist jedoch, daß der Werkstoff des Hauptwerkzeuges — Radreifen, Cu-Draht — aus weichem Material besteht. Zwischen Reibungskoeff. u. Verschleiß konnten in keinem Falle irgendwelche Beziehungen festgestellt werden. (Metal Progr. 27. Nr. 6. 52—55. Juni 1935. Osaka, Japan, Sumitoma Steel Works.)

FRANKE.

**A. Kufferath**, *Eine neue Oberflächenprüfmethode im Dienste des Korrosionsschutzes*. Es wird ausführlich ein Apparat zur Prüfung der Oberflächenbeschaffenheit beschrieben, der vor allem zur fortlaufenden Unters. der Werkteile in den einzelnen Fabrikationsstadien dient. Durch die Eigenart seiner Beleuchtung, die aus zwei Glühlampen, sogenannten Nählichtlampen, besteht, deren Licht unter einem ganz bestimmten, unveränderlichen optimalen Winkel die zu vergleichenden Objekte an jeder Flächeneinheit mit genau gleicher Helligkeit trifft, u. durch die Anwendung kleiner Vergrößerungen (30-, 50- u. 70-fach) treten auch die feinsten Poren, Haarrisse, Schrammen u. a. Unregelmäßigkeiten klar hervor. Die Anwendung dieser Apparat wird eingehend beschrieben. (Korros. u. Metallschutz 11. 133—36. Juni 1935. Berlin.)

FRANKE.

**T. Holland Nelson**, *Eine einfache Erklärung der korrosionsbeständigen Legierungen*. Vf. beschreibt eine einfache Methode zum Nachweis der Korrosionsbeständigkeit, die auf H. BREARLEY zurückgeht u. die darin besteht, daß eine Eisenprobe in W. gekocht u. danach der Luft ausgesetzt wird, wobei sich evtl. gel. Fe(OH)<sub>2</sub> in einem Zellstoffbausch, der sich in der Mitte des mit W. gefüllten Gefäßes befindet, sammelt u. sich langsam zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydiert u. damit sichtbar wird. Weiter behandelt Vf. die Frage des Korrosionsschutzes durch Legierungszusätze, gibt eine Einteilung der korrosionsbeständigen Cr- u. Ni- bzw. Cr-Ni-Stähle u. stellt den Gewichtsverlust durch Korrosion von Cr- u. Cr-Ni-Stählen der verschiedensten Zus. in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> zahlenmäßig gegenüber. (Oil Gas J. 34. Nr. 4. 33—34. 13/6. 1935.)

FRANKE.

**Paul Girod**, Frankreich, *Raffination von Metallen oder Legierungen, insbesondere zwecks Entphosphorung und eventuell Entschwefelung von Stählen*. Gemäß Hauptpatent wird feste Schlacke auf die noch h. Ofensohle gebracht u. das zu reinigende Metall darüber gegossen. Dieses Übergießen soll nunmehr so früh erfolgen, daß im Augenblick des Aufgießens die Temp. der Schlacke noch unterhalb der Temp. des F. der wesentlichen Schlackenbestandteile sich befindet; ein teilweises oder völliges Schmelzen der Schlacke soll vor dem Aufgießen des Metalls vermieden werden, damit die Schlacke teigig, halbf. oder fl. durch das aufgegossene Metall steigen muß. — Es tritt eine gute Vermischung von Metall u. Schlacke u. eine schnelle Rk. zwischen beiden ein; es wird vermieden, daß beim Aufgießen des Metalls auf eine bereits fl. Schlacke sich dieses sofort unter der Schlacke absetzt, ohne mit ihr in innige Berührung gekommen zu sein. (F. P. 44 293 vom 4/12. 1933, ausg. 13/12. 1934. Zus. zu F. P. 765 (83; C. 1935. l. 2248.)

HABBEL.

**Alloy Research Corp.**, übert. von: **William Bell Arness**, Baltimore, Md., V. St. A., *Herstellung von Eisenlegierungen*. In ein Fe-Bad werden Cr-Erze u. ein



hierfür geeignetes Red.-Mittel gegeben. Als Red.-Mittel wird bevorzugt eine Mischung von Fe-Si u. Ca-Si im Verhältnis 3:1 bezüglich der Si-Gehh. Die Red.-Prodd. verbinden sich mit dem frei werdenden H<sub>2</sub> u. verhindern, daß das Gas in das Bad geht. — Es werden gasfreie Legierungen erhalten. Das Verf. ist besonders geeignet zur Herst. von korrosionsicherem Eisen oder Stahl bei direkter Red. von Cr-Erz. (A. P. 1 994 679 vom 15/8. 1931, ausg. 19/3. 1935.) HABEL.

**Union de Consommateurs de Produits Métallurgiques et Industriels**, Frankreich, *Eisenlegierungen*. Zu Stahl oder weichem Eisen werden außer Ti u. Cu noch W (nach F. P. 773 213) oder Mo (nach F. P. 773 214) zugesetzt. Die Legierung soll z. B. ca. 0,1% W bzw. Mo neben 0,05–0,1% Ti u. ca. 0,5% Cu enthalten; der C-Geh. beträgt weniger als 0,05%, der Si-Geh. weniger als 0,025% u. der Mn-Geh. ca. 0,25%. Für S wird 0,015%, für P 0,005% angegeben. Al soll nicht anwesend sein. Für härtere Stähle kann der C-Geh. 0,25% u. der Si-Geh. 0,22% betragen. — Die Stähle besitzen hohe Korrosionsfestigkeit, insbesondere gegen Säuren. (F. PP. 773 213 u. 773 214 vom 12/5. 1934, ausg. 14/11. 1934.) HABEL.

**Climax Molybdenum Co.**, Amerika, *Gußisenlegierungen* enthaltend 2–4,25% C, Spuren bis 2% Si, 0–5% Cr, Spuren bis 2% Mn, 1–6% Mo, 0–6% Ni, Rest Fe. — Das weiße Gußeisen ist verschleißfest, zäh u. hart, kann in Sand gegossen werden u. eignet sich insbesondere für Mahl- u. Kaltwalzen. (F. P. 773 076 vom 8/5. 1934, ausg. 10/11. 1934. A. Prior. 19/5. 1933.) HABEL.

**Karl Arnds Nachfolger**, Lennep, Rhld., *Gußlegierung*, insbesondere für Werkzeuge zur Führung und Formgebung von Walzgut (Walzstopfen o. dgl.), gek. durch die nachstehende Zus.: C 1,7–2%, Cr 15–20%, Si 0,2–1%, Mn 0,2–0,8%, Mo 0–2%, P 0,01%, S 0,006%, Ta 0,1–3%, V 0,1–4%, Fe Rest. — Die Legierung ist vollkommen unempfindlich gegen hohe Temp. u. besitzt eine höhere Verschleißfestigkeit als die bisher für Walzstopfen u. Dorne verwendeten Legierungen. Die Werkzeuge besitzen daher große Widerstandsfähigkeit u. lange Lebensdauer. (D. R. P. 610 521 Kl. 18 d vom 25/1. 1931, ausg. 12/3. 1935.) HABEL.

**Karl Roesch und Otto Josef Schleimer**, Deutschland, *Herstellung von Gegenständen aus Temperguß*, die nach den üblichen Schweißverff. gut schweißbar sind, gek. durch die Verwendung eines Rohgusses mit 2,2–3,2% C, unter 0,6% Si, 0,15 bis 1,2% Mn u. unter 0,1% S u. dessen oxydierendes Glühen auf ein prakt. temperkohlefreies, ferrit., bzw. perlit. Gefüge. Die einzelnen Legierungsbestandteile des Rohgusses sollen so aufeinander eingestellt sein, daß beim Glühen der Fe<sub>3</sub>C-Zerfall unterbleibt u. der Glühfrischprozeß über den direkten C-Abbau des Fe<sub>3</sub>C läuft. Es wird ein Verhältnis Si: S angegeben, welches bei 0–0,25% Si höchstens 0,1% S u. bei 0,5% Si höchstens 0,02% S vorsieht. Der Rohguß soll in der reduzierenden Atmosphäre eines öl-, C- oder gasbefeuernten Flamm- oder Trommelofens oder eines Elektroofens erschmolzen u. während u. nach seiner Erschmelzung weitgehendst durch Al, Mn oder ähnlich wirkende Metalle desoxydiert werden. — Infolge des Fehlens von Temperkohle u. des geringen S-Geh., die beide beim Schweißen vergast werden u. dadurch die Schweißbarkeit vermindern, sind die getemperten Stücke gut schweißbar u. insbesondere geeignet als Tempergußfittings. (F. P. 774 895 vom 23/6. 1934, ausg. 15/12. 1934. D. Priorr. 20/12. 1933 u. 15/5. 1934.) HABEL.

**A. O. Smith Corp.**, übert. von: **Hans Jaeger**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Hitzebeständige Eisenlegierung* mit 16–20% Al, 5–8,5% Cr, 0,4–1,5% Mn, bis 0,25% Si, 0,1–0,5% Ti, 0,1–1% Mo, Rest Fe. — Die Stähle besitzen hohen elektr. Widerstand, sind zundersicher bei hohen Temp. u. können gut verarbeitet werden; sie sind daher besonders geeignet für elektr. Widerstandselemente. (A. P. 1 990 650 vom 25/6. 1932, ausg. 12/2. 1935.) HABEL.

**Richard Rollett**, Wien, *Hitzebeständige austenitische Stahlegierungen*, die neben Cr u. Ni als teilweisen oder gänzlichen Ersatz des Ni noch Mn enthalten, dad. gek., daß, von rein austenit. Stahlegierungen mit 10–30% Cr u. mindestens 15–30% Ni ausgehend, der Mn-Geh. bei einem bis 50% betragenden Ersatz des Ni mindestens 5%, bei einem bis 75% betragenden Ersatz des Ni mindestens 10% u. bei einem gänzlichen Ersatz des Ni mindestens 15% beträgt u. zwischen diesen Werten linear ansteigt. — Die Stähle weisen neben hoher Warmfestigkeit auch erhöhten Widerstand gegen fortschreitende Verzunderung u. eine wesentliche Verbilligung gegenüber den bekannten u. gebräuchlichen Cr-Ni-Stählen auf; sie sind geeignet für Teile von Kesselanlagen, Röstöfen, Salz- u. Pb-Badanlagen, Brennkörbe, Brenntulpen, Emailierroste,



Glühtöpfe, Einsatzkisten, Pyrometerschutzrohre, Verbrennungskraftmaschinenenteile usw. (Oe. P. 140 041 vom 25/1. 1933, ausg. 27/12. 1934.) HABEL.

**Alloy Research Corp.**, übert. von: **Alexander Littlejohn Feild**, Baltimore, Md., V. St. A., *Herstellung von rost sicherem Eisen*. Erst wird ein Metall-Schlacke-Bad hergestellt aus Schrott von rost sicherem Fe, einem an Fe-Oxyd reichen Material u. einem C-reichen Ferrochrom; durch Oxydation bei hohen Tempp. wird C bis auf den gewünschten Betrag aus dem Bade entfernt; gleichzeitig sinkt durch Bldg. von Cr-Oxyd der Cr-Geh. des Metallbades auf einen Betrag, der niedriger ist als der gewünschte Endgeh.; dann wird durch Zugabe eines Red.-Mittels u. eines bas. Materials zum Bad der Cr-Geh. des Metalls bis auf den gewünschten Endgeh. gesteigert. Vgl. F. P. 42 242; C. 1934. I. 118. (Can. P. 338 651 vom 15/8. 1932, ausg. 16/1. 1934.) HABEL.

**Charles Hart**, Media, Pa., und **Peter Shields**, Washington, V. St. A., *Herstellung von rostfreiem Stahl*. Ein Fe-Erz, welches neben größeren Mengen Fe nur kleinere Mengen Cr u. Ni enthält, wird auf Tempp. erhitzt, bei denen  $\text{FeCl}_3$  leicht flüchtig ist (bis max. 500°); dann wird ein freies Cl enthaltendes Gas durchgeleitet, bis der Fe-Geh. des Erzes sich wesentlich verringert u. der Cr- u. Ni-Geh. sich vergrößert hat; dann werden Cr- u. Ni-Erze sowie Zr-Erz zugegeben u. das Ganze in einem Ofen reduziert. — Das h. Material ist insbesondere geeignet für die Herst. von rostfreien Stahllegierungen. (Can. P. 342 516 vom 31/5. 1933, ausg. 19/6. 1934.) HABEL.

**Soc. An. des Laminiers, Hauts-Fourneaux, Forges, Fonderies et Usines de la Providence**, Frankreich, *Korrosionssicherer Stahl und seine Herstellung*. Der Stahl enthält 0,05—0,06% C, 0,4—0,6% Cu, 0,05—0,4% Ni, 0,03—0,2% Mo, 0—0,4% Cr, Spuren S u. P u. sehr geringe Gehh. an Mn u. Si. Der Stahl wird im S.-M.- oder im Elektrofen hergestellt, völlig desoxydiert u. so vergossen, daß sich die Einschlüsse möglichst vollständig absetzen. — Der Stahl ist besonders widerstandsfähig gegen feuchte Luft u. verd. Säuren, wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (F. P. 773 600 vom 11/8. 1933, ausg. 21/11. 1934.) HABEL.

**Frederick J. Maas** und **Alex J. Prominski**, Chicago, Ill., V. St. A., *Korrosionssichere Stahllegierung* bestehend aus 0—2(%) C, 12—30 Cr, 4—12 Mn, 0,5—3,5 Ni, 0,5—6 Cu, 0,5—2 Si, 0—2 Mo, Rest Fe; vorzugsweise enthält die Legierung 0,1 C, 19,9 Cr, 7,19 Mn, 3,3 Ni, 2,16 Cu, 1,33 Si, 1,17 Mo, Rest Fe. Bis 3% Co kann vorhanden sein, der Ni-Geh. kann dann gesenkt werden. — Die Legierung behält lange Zeit Hochglanzpolitur, ohne Flecken zu bekommen, sie ist verschleißfest u. hitzebeständig u. kann als Formguß verwendet u. auch leicht verarbeitet werden. (A. P. 1 986 208 vom 25/8. 1933, ausg. 1/1. 1935.) HABEL.

**Ralph Halkett**, **Henry Alexander Fells** und **James Brown**, Sheffield, *Wärmebehandlung für Stähle und Legierungen in regelbaren Gasgemischen*. Die Gegenstände werden in Muffeln erhitzt; die h. Abgase der Verbrennungskammern werden zum Teil zur Erzeugung eines Gasschleiers vor den Muffelöffnungen benutzt; der andere Teil der Abgase wird zur Entfernung der Dämpfe der in ihnen enthaltenen kondensierbaren Fl. gekühlt, mit Frischgas vermischt u. als Schutzgas in die Muffeln geleitet. — Die Zus. des Schutzgases kann für jede Stahlzus. so geregelt werden, daß weder eine Oxydation des Metalls noch eine Entkohlung eintritt. Vgl. F. P. 755 927; C. 1934. I. 3917. (Aust. P. 16 090/1934 vom 24/1. 1934, ausg. 21/2. 1935. E. Prior. 10/2. 1933.) HABEL.

**Octave Robert Guy**, Frankreich, *Oberflächenhärtung von Stahl*. Während der üblichen Zementier- oder Nitrierhärtungsverff. werden die Stücke der Einw. radioakt. Substanzen, z. B.  $\text{BaSO}_4$  oder U-Oxyd, ausgesetzt. Beim Nitrieren kann gleichzeitig ein magnet. Hochfrequenzfeld verwendet werden. — Die Härtung erfolgt kräftiger u. schneller. (F. P. 775 498 vom 26/9. 1933, ausg. 28/12. 1934.) HABEL.

**Moss Gear Co. Ltd.**, **Walter Duckitt**, **Frederic Howard Goode**, England, *Oberflächenhärtung von Eisen oder Stahl durch Zementieren*. Die zu härtenden Stücke werden mit einem C-haltigen Überzug versehen u. bis zur Aufkohlungstemp. erhitzt. Die Überzugsmasse besteht aus einem Gemisch von pulverisierter Kohle, W. u. einem oder mehreren Katalysatoren, z. B.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaO}$  u.  $\text{BaCO}_3$ . Eine bevorzugte Mischung besteht aus 10 Teilen pulverisierter Kohle, 1  $\text{NaOH}$ , 1  $\text{BaCO}_3$ , 12  $\text{H}_2\text{O}$ . — Es wird eine schnelle Aufkohlung erzielt. (F. P. 773 461 vom 19/5. 1934, ausg. 19/11. 1934. E. Prior. 25/4. u. 8/5. 1934. E. P. 425 724 vom 25/4. 1934, ausg. 18/4. 1935.) HABEL.

**Issar Budowski** und **Hans Bardt**, Berlin, *Härtungsmittel*, insbesondere für Eisen u. Stahl, bestehend aus einem Gemisch von C-haltigen Stoffen (Torfkoks), Metallpulver



oder Metallverbb. (Fe, Ni, Co), freien Alkalien, Alkali- oder Erdalkalisalzen u. organ. Säuren. Diese Stoffe werden mit W. angeteigt. Die Mischung kann auch noch freie Kieselsäure oder die Alkalisalze derselben enthalten. (Ung. P. 109 584 vom 5/7. 1933, ausg. 16/4. 1934. D. Prior. 16/7. 1932.) KÖNIG.

**Bertram John Sayles**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Calorisierte Stahlgegenstände*. Nach der Calorisierung werden die Stücke einer Wärmebehandlung bei 900—1100° unterworfen, durch welche das Al tief in den Stahl hineindiffundiert. Die Stücke sollen an der Oberfläche ca. 5—35, vorzugsweise 9—35% Al enthalten; der Al-Geh. nimmt zum Kern hin allmählich ab. Als Grundwerkstoff wird ein Stahl mit ca. 0,25 bis 2,5% Mo u. event. ca. 0,25—2,5% Cr bevorzugt. — Die Stücke eignen sich für Betriebstemp. bis zu ca. 815°, sind widerstandsfähig gegen Oxydation u. Korrosion u. besitzen eine festhaftende, duktile Oberflächenschicht; Verwendungszwecke: Öldest.-Rohre, Überhitzerrohre, Wärmeaustauscher, Automobilauspuffleitungen u. dgl. (F. P. 777 038 vom 25/7. 1934, ausg. 9/2. 1935. A. Priorr. 12/8. 1933 u. 15/6. 1934. A. P. 1 988 217 vom 15/6. 1934, ausg. 15/1. 1935.) HABEL.

**Illinois Steel Co.**, Chicago, Ill., V. St. A., *Warmbehandlung von Stahlschienen*. Nach dem Fertigwalzen bei 925—1065° werden die Schienen bis kurz unter den unteren krit. Punkt (bis auf 500—700°) abgekühlt, dann bis kurz über den oberen krit. Punkt (bis auf 800—850°) wiedererhitzt u. darauf an Luft oder auf dem Warmbett auf Raumtemp. abgekühlt. Die Schienen enthalten vorzugsweise 0,2—0,9% C, 0,3—1,6% Mn, bis 2% Si u. bis 3% Cr. — Die Schienen besitzen feinkörnige Struktur u. große Zähigkeit u. sind frei von inneren Spannungsrissen. (E. P. 422 954 vom 11/7. 1933, ausg. 21/2. 1935.) HABEL.

**William O. Isaacson**, Chicago, Ill., V. St. A., *Härtung von Nägeln*. Spitze u. Schaft werden gehärtet; der Kopf bleibt weich. — Die Nägel biegen u. brechen nicht, selbst wenn sie in Beton eingeschlagen werden. (Can. P. 330 437 vom 30/1. 1928, ausg. 28/2. 1933.) HABEL.

**Westinghouse Electric & Mfg. Co.**, übert. von: **Howard Scott**, Wilkinsburg, Pa., V. St. A., *Legierung für Thermostaten für hohe Temperaturen*. Die Komponente mit großem Ausdehnungskoeffizient besteht aus 26—36% Mn, 0,1—1% Verunreinigungen, 1—5% Cu, Co, Cr, Ni, Si, Mo oder W, allein oder zu mehreren, Rest Fe; die Komponente mit kleinem Ausdehnungskoeffizient besteht aus 25—50% Ni, ca. 15% Co, 0,1—1% Verunreinigungen, Rest Fe. Bevorzugte Zus. der beiden Komponenten: 30,5% Mn, 0,15% C, 0,17% Si, 0,1—1% Verunreinigungen, 1—5% Cu o. dgl., Rest Fe, bzw. 29,8% Ni, ca. 15% Co, 0,22% Mn, 0,1—1% Verunreinigungen, Rest Fe. (A. P. 1 987 714 vom 22/9. 1931, ausg. 15/1. 1935.) HABEL.

**General Plate Co.**, übert. von: **Carl R. E. Wohrman**, Attleboro, Mass., V. St. A., *Legierungen für Thermostaten*. Die Komponente mit größerem Ausdehnungskoeffizienten besteht aus einer Legierung mit unter 0,05% C, 18—19% Cr, 8—9% Ni, 0,6% Mn, 0,5% Si, je unter 0,04% P u. S, Rest Fe; die Komponente mit kleinerem Ausdehnungskoeffizienten besteht aus einer Legierung mit unter 0,06% C, 17% Cr, je 0,3% Mn u. Si, je unter 0,04% P u. S, Rest Fe. Die 1. Komponente kann auch bis 0,15% C, 17,5% Cr, 25% Ni, 0,15% W, Rest Fe u. die 2. Komponente 0,07% C, 20% Cr, 0,06% W, Rest Fe enthalten. — Die Thermostaten sind geeignet unter korrodierenden Bedingungen u. bei hohen Temp. (A. P. 1 991 438 vom 9/12. 1931, ausg. 19/2. 1935.) HABEL.

**General Motors Corp.**, Detroit, übert. von: **Donald W. Randolph** und **Ralph H. Mitchel**, Flint, Mich., V. St. A., *Temperaturausgleicher für magnet. Meßinstrumente* werden aus einer Legierung hergestellt, die 29,75—30,5% Ni, bis 0,25% C, bis 0,5% Mn, bis 0,25% Si, je bis 0,025% P u. S u. als Rest Fe enthält. (A. P. 1 988 568 vom 13/5. 1932, ausg. 22/1. 1935.) HABEL.

**Bell Telephone Laboratories, Inc.**, New York, übert. von: **Clarence N. Hickman**, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., *Magnetisches Material*. Zur Herst. dünner u. flacher Bleche mit hoher Permeabilität werden die Bleche zwischen solchen Flachstücken geglüht u. langsam erkalten gelassen, die annähernd denselben Ausdehnungskoeffizienten besitzen, wie das Glühgut. Mit H<sub>2</sub> vorbehandeltes „Mo-Permalloy“ wird bei 800—1000° zwischen Platten aus derselben Legierung geglüht. — Ein Absinken der Permeabilität wird auch bei sehr dünnen Blechen vermieden. (A. P. 1 982 810 vom 13/9. 1933, ausg. 4/12. 1934.) HABEL.

**Allegheny Steel Co.**, übert. von: **Vere B. Browne**, Brackenridge, Pa., V. St. A., *Magnetische Legierung*, bestehend aus 1—8% Mn, 1—4% Al, Rest Fe u. den üblichen



Gehh. an C, P u. S. — Die Legierung besitzt niedrige Wattverlustziffern, die mit abnehmender Blechdicke gleichfalls abnehmen. Das Material ist geeignet als Transformator- u. Dynamoblech. (A. P. 1 995 562 vom 3/7. 1934, ausg. 26/3. 1935.) HABB.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Magnetische Legierung* hoher Permeabilität auf Basis Ni, Cu u. Fe. Die in Frage kommenden Legierungen sind in einem Felde eines ternären Ni-Cu-Fe-Diagrammes angegeben. Sie enthalten höchstens 25% Fe u. 55% Cu. Ihr Geh. an Ni liegt zwischen 40 u. 90%. Außerdem enthalten sie 1—10% Mo. Geeignete Legierungen bestehen z. B. aus 72 bzw. 70% Ni, 24 bzw. 17% Cu, 11 bzw. 10% Fe u. 3% Mo. Zur Erzielung einer besonders hohen Anfangspermeabilität glüht man die aus den Legierungen hergestellten Werkstücke bei 800—1100° u. kühlt sie dann langsam ab. Die Werkstoffe besitzen bei hoher Permeabilität geringe Koerzitivkraft. (F. P. 780 074 vom 22/10. 1934, ausg. 18/4. 1935. D. Prior. 24/10. 1933.) GEISZLER.

**Mitsubishi Denki Kabushiki-Kaisha**, übert. von: **Yogoro Kato**, Ebara-Machi, und **Takeshi Takei**, Shinagawa-Machi, Tokyo, Japan, *Dauermagnet und seine Herstellung*. Der Magnet besteht hauptsächlich aus Fe-Oxyd (vorzugsweise FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) u. Co-Oxyd; ferner kann ein Oxyd eines das Sintern befördernden Metalls zugegen sein. Im übrigen vgl. A. P. 1 976 230; C. 1935. I. 3848. (A. P. 1 997 193 vom 16/6. 1932, ausg. 9/4. 1935. Japan. Prior. 25/12. 1930.) HABBEL.

**Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft**, Berlin, bzw. **General Electric Co.**, Schenectady, N. Y., V. St. A., übert. von: **Otto Dahl** und **Joachim Pfaffenberger**, Berlin, *Verbesserung von magnetischen Werkstoffen* aus Cu-haltigen Fe-Ni-Legierungen mit einem Verhältnis Fe: Ni = 30—70: 70—30. Bei Durchführung des Verf. nach dem Hauptpatent wird die vor der letzten Kaltverarbeitung vorgenommene Glühung bei 700° u. darüber vorgenommen; die Art der Abkühlung richtet sich nach dem Cu-Geh. Gemäß E. P. 425 222 beträgt der Cu-Geh. über 8% bei einem Verhältnis Fe: Ni = 60—64: 40—36, über 10% bei 50: 50 u. über 12% bei 35: 65; die Abkühlung ist mäßig rasch (Luftkühlung) oder rasch (W.-Kühlung) mit Anlassen bei 350—650°. Gemäß E. P. 426 625 beträgt der Cu-Geh. 4—8% bei einem Fe-Ni-Verhältnis von 60—64: 40—36, ca. 6—10% bei 50: 50 u. ca. 8—12% bei 35: 65; die Abkühlung ist langsam (Ofenabkühlung). — Es wird ein niedriger Wert (6—2) für den Ausdruck  $h_0 = h/\sqrt{\mu_0}$  (Güteziffer für Verwendung als Pupinspulenkern) erreicht. (E. P. 425 222 vom 31/8. 1933, ausg. 4/4. 1935. D. Prior. 1/9. 1932. E. P. 426 625 vom 31/8. 1933, ausg. 2/5. 1935. D. Prior. 1/9. 1932. Zuss. zu E. P. 363 697; C. 1934. I. 2649. A. P. 1 987 468 vom 11/8. 1933, ausg. 8/1. 1935. D. Prior. 1/9. 1932.) HABBEL.

**Fried. Krupp Akt.-Ges.**, Essen, übert. von: **Walther Ehlers**, Hannover, *Herstellung von magnetisch fein unterteilten Körpern*. Eine aus magnet. Einzelteilen u. isolierendem Material u. event. noch leitenden, unmagnet. Stoffen (z. B. Al oder Cu) bestehende M. wird vorzugsweise bei erhöhten Temp. durch Walzen, Hämmern, Schmieden oder Ziehen verformt; hierzu wird die M. zwischen 2 Bleche oder in ein Rohr gebracht. Enthält die M. Fe-Oxyd u. Al, dann wird die M. während oder nach der Verarbeitung auf eine Temp. erhitzt, bei der das Fe-Oxyd durch das Al reduziert wird. — Durch diese Verformungsart wird eine stärkere Verdichtung als durch das bisher übliche Pressen erzielt. Die Magnetkerne besitzen hohe Permeabilität u. geringe Wirbelstromverluste. (A. P. 1 991 143 vom 5/12. 1933, ausg. 12/2. 1935. D. Prior. 1/9. 1932.) HABBEL.

**Herman Jacobs**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Herstellung von nichtrostenden und nicht anlaufenden, gegen Säure beständigen Gegenständen*, besonders von chirurg. Werkzeugen, z. B. Scheren oder Zangen. Aus einer Legierung aus etwa 67% Ni, 29% Cu u. je 1% Fe, Mn, Si u. C werden durch Kaltwalzen Bleche hergestellt, aus denen man die gewünschten Gegenstände ausschneidet oder ausstanzt. Nach Fertigstellung der Gegenstände werden sie gehärtet; Schneidwerkzeuge z. B. durch Glühen bei 800 bis 1000° (A. P. 1 990 694 vom 10/2. 1933, ausg. 12/2. 1935.) GEISZLER.

**Anton Kratky**, Wien, Österreich, *Gewinnung von Magnesium* durch Red. von MgO mit Kohle u. Abschrecken der Mg-Dämpfe zwecks Verhinderung einer Rückoxydation des Mg durch bei der Red. gebildetes CO. Die Mg-Dämpfe werden mit Hilfe eines Schutzgases, z. B. H<sub>2</sub>, an einer Kühlfläche vorbeigeführt, die in unmittelbarer Nähe des Rk.-Raumes angeordnet ist. Man kann z. B. die Red. in einem Ofen mit rinnenförmigem Herd vornehmen, an dessen Enden die Zuführungselektroden angebracht sind, um die Beschickung durch Widerstandsheizung auf die erforderliche Temp. zu bringen.



Der Ofenraum ist oben nahezu durch eine sich drehende Trommel abgeschlossen, an der die Mg-Dämpfe vorbeigeführt u. in einen Abscheider geleitet werden. Zur Herst. von kompaktem Mg aus dem hierin abgeschiedenen Staub brikkettiert man ihn u. erhitzt die Brikette unter Stromdurchgang in H<sub>2</sub> oder im Vakuum. Unter dem Einfluß des Stromes sollen die Oxydüberzüge der Staubeilchen gesprengt u. das Mg zum Zusammenfließen gebracht werden. (Oe. P. 141 476 vom 6/4. 1933, ausg. 25/4. 1935. Schwz. P. 172 429 vom 7/9. 1933, ausg. 2/1. 1935.) GEISZLER.

**Soc. Générale du Magnesium**, Frankreich, *Herstellung von kompaktem Magnesium* aus CO enthaltenden Mg-Dämpfen, z. B. solchen, die durch Red. von MgO mit Kohle erhalten wurden, durch Abschrecken. Die Dämpfe werden an festen, wasserfreien Salzen, z. B. MgCl<sub>2</sub> oder Carnallit abgeschreckt, deren F. oberhalb des Kp. des Mg liegt. Man kann z. B. die Salze in Pulverform in die Mg enthaltenden Gase einblasen oder sie in Stückform auf einen Rost aufschichten u. die Dämpfe durch diese Schicht leiten. Die abtropfenden Salze u. das fl. Mg werden in dem Raum unterhalb des Rostes gesammelt. (F. P. 779 838 vom 17/10. 1934, ausg. 13/4. 1935. D. Prior. 28/10. 1933.) GEISZLER.

**Magnesium Development Corp.**, übert. von: Roy E. Paine, Cleveland, O., V. St. A., *Magnesiumlegierung*, bestehend aus 0,5–22% Pb, Rest Mg. Außerdem kann die Legierung noch 1–2% Ca u. 1–10% Cd enthalten. Sie weist hohen Widerstand gegen korrodierende Einflüsse sowie gute mechan. Eigg. auf. Durch eine Wärmebehandlung, bestehend in einem Glühen bei etwa 450° u. gegebenenfalls einem Anlassen bei 150°, werden diese Eigg. noch verbessert. Für Gußzwecke eignen sich besonders Legierungen mit 5–10% Pb. Im A. P. 1 998 169 sind Legierungen empfohlen, die neben dem angegebenen Geh. an Pb noch 0,1–1% Mn enthalten, was eine höhere Härte u. Zugfestigkeit bedingt. Nach A. P. 1 998 170 sollen die Werkstoffe außer Pb noch 0,1–2% Si u. 1–10% Zn enthalten. Sie besitzen ein besonders geringes Schwindmaß, was sie für Gußzwecke besonders geeignet macht. Auch die Korrosionsfestigkeit u. Streckgrenze der Legierungen sind sehr hoch. Nach A. P. 1 998 171 sollen diese Legierungen außerdem noch 1–15% Al enthalten. (A. PP. 1 998 168, 1 998 169, 1 998 170 u. 1 998 171 vom 4/10. 1933, ausg. 16/4. 1935.) GEISZLER.

**Kemet Laboratories Co., Inc.**, übert. von: Hugh S. Cooper, New York, V. St. A., *Magnesiumlegierung*. Vgl. E. P. 404 200; C. 1935. I. 1597. Der Sr-Geh. soll neben mindestens 5% Ba u. 50% Mg mindestens 1% betragen. (Ung. P. 110 299 vom 11/7. 1933, ausg. 16/7. 1934. A. Prior. 25/3. 1933.) KÖNIG.

**Yusiti Nisizawa**, Japan, *Verzieren von Aluminiumflächen* durch Aufmalen eines Musters, z. B. mit einer Wasserfarbe, Aufbringen eines Asphaltüberzuges, der nachher an den bemalten Stellen entfernt wird u. Ätzen der freien Stellen mit organ., O<sub>2</sub>-abgebenden Substanzen, wie organ. Peroxyden, Nitrobenzol in alkoh. Lsg., Chinonen, Isatin, Hydroxylamin u. a. (F. P. 774 039 vom 1/6. 1934, ausg. 29/11. 1934. Jap. Prior. 3/10. 1933.) BRAUNS.

**Aluminium Co. of America**, Pittsburgh, Pa., übert. von: Ralph Bryant Mason, New Kensington, Pa., *Metallniederschläge in Aluminiumoxydschichten*. Aluminiumoxydschichten werden mit Cu-, Ag- oder Au-Salzlsgg. u. dann mit Red.-Mitteln behandelt. Als Red.-Mittel eignet sich eine Lsg. von 200 ccm W. mit 0,5 g Hydrazinsulfat u. 1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Durch die so erzeugten Metallnidd. werden die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten gefärbt u. widerstandsfähiger gemacht. (A. P. 1 988 012 vom 27/10. 1932, ausg. 15/1. 1935.) HÖGEL.

Artur Grützner, Eisen- und Stahllegierungen. Patentsammlg., geordnet nach Legierungssystemen. Erg.-H. 1. Berlin: Verl. Chemie 1935. (425 S.) 4°. = Gmelins Handbuch d. anorgan. Chemie. 8. Aufl. [System-Nr. 59, Tl. A]. Anh., Erg.-H. 1. M. 44.—.

[russ.] Michail Konstantinowitsch Gusselschtschikow, Allgemeiner Kursus des Schweißens. Leningrad-Moskau: Glaw. red. lit-ry po maschinostrojeniju i metalloobrabotki 1935. (133 S.) Rbl. 2.25.

[russ.] O. E. Kestner, A. N. Komarow, A. P. Smirjagin und A. I. Schpagin, Ersatz des Zinns in Buntmetalllegierungen. Moskau-Leningrad: Glaw. red. lit-ry po zwetnoi metallurgii 1935. (II, 309 S.) Rbl. 5.50.

[russ.] Fedor Michailowitsch Losskutow, Die Wege zur Herabsetzung des Kupfers in Schlacken. Leningrad-Moskau: Glaw. red. lit-ry po zwetnoi metallurgii 1935. (II, 52 S.) Rbl. 0.70

[russ.] Nikolai Nikiforowitsch Muratsch, Die Metallurgie der sekundären Metalle. 2. umgearb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad-Swerdlowsk: Glaw. red. lit-ry po zwetnoi metallurgii 1935. (270 S.) Rbl. 3.60.



- [russ.] Jewgeni Iwanowitsch Orlow und D. D. Pissarew, Bearbeitung der Sedimentlagerstätten des Goldes. Moskau-Leningrad: Glaw. red. gorno-topliwnoi lit-ry 1935. (124 S.) Rbl. 1.60.
- [russ.] Michail Nikolajewitsch Ssobilew, Gewinnung von Vanadium aus Kertsch-Eisenerzen. » Moskau-Leningrad: Glaw. red. lit-ry po zwetnoi metallurgii 1935. (210 S.) Rbl. 3.25.
- [russ.] Wladimir Fedorowitsch Subarew, Metallographie und thermische Bearbeitung. Leningrad: Steklogr. isd. 1935. (112 S.)

## IX. Organische Industrie.

**Standard Oil Development Co.**, Delaware, übert. von: **John R. Huffman**, Elizabeth, und **James M. Whiteley jr.**, Roselle, N. J., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Mercaptanen*, die sich von Petroleum-KW-stoffen herleiten, in *Thioäther* oder andere organ. Schwefelverbb. unter gleichzeitiger Entfernung der in den Mercaptanen enthaltenen Katalysatorgifte durch Überleiten der Mercaptane über ein festes Adsorptions- u. Polymerisationsmittel bei Temp. von 200 bis 600°, durch Abkühlen bis etwas oberhalb des Kp. der Mercaptane zwecks Kondensation der höher sd. Prodd. — Reines synthet. *Äthylmercaptan* wird bei 400° über einen Katalysator, der aus 90 (°/°) CdS, 5 ZnS u. 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht, geleitet. Dabei werden in etwa 16 Stdn. 40—45°/° des Mercaptans in Thioäther übergeführt. — Ein Mercaptangemisch aus gecracktem Naphtha wird bei 250° über akt. Kohle geleitet u. das Destillat auf 45° abgekühlt. Der nicht kondensierte Teil wird, wie vorher beschrieben, über einen Katalysator geleitet u. in Thioäther übergeführt. (A. P. 1 995 612 vom 3/5. 1932, ausg. 26/3. 1935.)

M. F. MÜLLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Otto Nicodemus**, **Walter Schmidt**, Frankfurt a. M.-Höchst, **Anton Ossenbeck**, Köln-Mülheim, und **Ernst Tietze**, Köln), *Darstellung von Aminoalkylsulfonsäuren* durch Umsetzung von Oxyalkylsulfonsäuren oder ihren Salzen mit NH<sub>3</sub> oder primären aliphat. Aminen bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck, dad. gek., daß man dem Rk.-Gemisch neutral oder alkal. reagierende Elektrolyte zusetzt. — Z. B. erhitzt man 256 g oxyäthansulfonsaures Na (I) mit 800 g 25°/°ig. NH<sub>3</sub> u. 10 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 Stdn. auf 210—215°, wobei der Druck auf 63 at steigt. Es entsteht ein Gemisch von amino- u. iminoäthansulfonsaurem Na in einer Ausbeute von 87,5°/°, während ohne Zusatz von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur 40°/° erhalten werden. In ähnlicher Weise wird I u. *Methylamin* in *Methylaurin-Na* übergeführt. Statt Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> können Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH oder KOH verwendet werden. (D. R. P. 612 994 Kl. 12q vom 13/2. 1932, ausg. 9/5. 1935. Zus. zu D. R. P. 593 968; C. 1934. I. 4379.)

NOUVEL.

**General Aniline Works Inc.**, New York, N. Y., V. St. A., übert. von: **Otto Nicodemus**, **Walter Schmidt**, Frankfurt a. M.-Höchst, **Anton Ossenbeck**, Köln-Mülheim, und **Ernst Tietze**, Köln a. Rh., *Darstellung von Aminoalkylsulfonsäuren*. (A. P. 1 999 614 vom 18/10. 1932, ausg. 30/4. 1935. D. Prior. 12/2. 1932. — Vgl. vorst. Ref. D. R. P. 612 994.)

NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung quartärer Ammoniumbasen*. Primäre, sekundäre oder tertiäre Amino werden mit Estern von aliphat. Alkoholen umgesetzt, wobei mindestens eine Komponente hochmolekular u. die Kette einer Komponente durch S oder N unterbrochen sein soll. Man erhält aus *Trimethylamin* (I) u. *Dodecylthiomethylchlorid* (II) das *Dodecylthiomethyltrimethylammoniumchlorid* vom F. 180°, aus *Dimethyldodecylamin* u. II das *Dodecylthiomethyltrimethylammoniumchlorid* vom F. 192°, aus *Dimethylaminoäthanol* u. II das *Dodecylthiomethyltrimethylammoniumchlorid*, aus *Diäthylthioäthylamin* (Kp.- 155 bis 160°) u. *Methyljodid* (III) das *Methyläthylthioäthylammoniumjodid*, aus I u. *Methyldecylaminoäthylbromid* das *Methyldecylaminoäthyltrimethylammoniumbromid* u. aus *Dodecylmethyltrimethylammoniumjodid* u. III das *Dodecylmethylaminoäthyltrimethylammoniumjodid*. Die Prodd. dienen als baktericide Mittel oder als Netzmittel. (F. P. 44 640 vom 12/4. 1934, ausg. 19/3. 1935. D. Prior. 13/4. 1933. Zus. zu F. P. 771 746; C. 1935. I. 2408.)

NOUVEL.

**C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung von Säureanhydriden aus Äthylidendiäacetat und seinen bezüglich des Säurerestes Homologen*. Bei der katalyt. Zers. der Ester, z. B. auch des *Dipropionats* u. des *Dibutyrate* in Dampf- form werden als Katalysatoren die Metalle der Gruppen Ib oder VIII des period. Systems mit Ausnahme der Eisenmetalle (Fe, Ni, Co) in einer Form mit vergrößerter, z. B. aufgerauter Oberfläche verwendet. Nebenbei entsteht in jedem Fall *Acetaldehyd*. Er-



wähnt sind Cu-Drahtröllchen, Cu-Ringe, die abwechselnd in Luft u. H<sub>2</sub> auf Rotglut erhitzt wurden, RASCHIG-Ringe aus Ag, die mit konz. HNO<sub>3</sub> behandelt wurden, mit Königswasser behandelte Ringe aus Au u. mit HNO<sub>3</sub> geätzte Cu-Ringe. (F. P. 779 212 vom 4/10. 1934, ausg. 1/4. 1935. D. Prior. 16/11. 1933.) DONAT.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Donald J. Loder**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung höherer Carbonsäurealkylester*. Niedrigmol. Ester von Carbonsäuren, wie *Methylacetat* (I) (z. B. in Ggw. von 0,5% FeCl<sub>3</sub> als Katalysator) werden halogeniert, die halogenierten Ester mit *Olefinen*, wie *Äthylen*, kondensiert u. die Kondensationsprodd. gegebenenfalls enthalogeniert. Aus I u. *Propylen* wird auf diese Weise *n-Butylacetat* neben etwas *Isobutylacetat* erhalten. (A. P. 1 999 976 vom 25/5. 1933, ausg. 30/4. 1935.) DONAT.

**Electric Furnace Products Co., Ltd.**, Toronto, Ontario, Canada, *Herstellung von Vinylestern*. Man läßt Acetaldehyd mit Carbonsäureanhydrid reagieren, z. B. durch Erhitzen des Aldehyds mit einer aliphat. Carbonsäure, gegebenenfalls in Ggw. eines nicht flüchtigen anorgan. Säurekatalysators. — Beispiel: 1224 g (12 Mol) Eg.-Anhydrid werden mit 352 g (8 Mol) Paraldehyd sowie 12 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Sieden erhitzt. Die entweichenden flüchtigen Prodd. werden durch eine Fraktionierkolonne, deren oberer Teil auf einer Temp. von ca. 60–80° gehalten wird, geleitet. Das erhaltene Destillat wird mehrmals fraktioniert u. ergibt 132 g *Vinylacetat*. Um bei dieser Fraktionierung Polymerisation des Vinylacetats zu vermeiden, arbeitet man in Ggw. von Cu-Acetat u. gegebenenfalls von Na-Acetat, falls anorgan. Säurekatalysatoren verwendet wurden. Solche Katalysatoren sind außer der genannten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> noch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. Toluolsulfonsäuren. (N. P. 54 728 vom 20/12. 1933, ausg. 31/12. 1934.) DREWS.

**Carbide & Carbon Chemicals Corp.**, übert. von: **Granville Akers Perkins**, New York, V. St. A., *Herstellung von Vinylestern*. (Vgl. vorst. Ref.) (E. P. 418 943 vom 18/12. 1933, ausg. 29/11. 1934. A. Prior. 25/1. 1933.) KINDERMANN.

**Röhm & Haas A. G.**, Darmstadt (Erfinder: **Walter Bauer** und **Hellmuth Lauth**, Darmstadt), *Herstellung von Acrylsäure und deren Estern*, dad. gek., daß die Abspaltung von HCl aus  $\beta$ -Chlorpropionsäure (I) bzw.  $\beta$ -Chlorpropionsäureestern (II) rein oder im Gemisch mit den  $\alpha$ -Verbb., mittels neutraler großoberflächiger Katalysatoren in der Dampfphase, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, vorgenommen wird. Anspruch 2, dad. gek., daß in Ggw. von Verdünnungsmitteln gearbeitet wird. Die neutralen Katalysatoren können auch mit geringen Mengen an wasserfreien Metallsalzen imprägniert angewendet werden. Z. B. wird der Äthylester von I verdampft u. die Dämpfe in einem Rohr langsam über akt. Kohle geleitet, die auf 200–250° erhitzt wird. Die Dämpfe werden nach dem Austritt aus dem Rk.-Raum rasch abgekühlt u. kondensiert. Währenddessen wird der HCl abgezogen. Neben unverändertem Ausgangsmaterial enthält das Kondensat 17% Acrylsäureester (III), was einer Ausbeute von rund 20% der Theorie entspricht. Nach Abtrennen von III wird der unveränderte II wiederum über den Katalysator geleitet. Wird II bei 230–250° u. 200 bis 300 mm Druck über akt. Kohle, welche mit wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> imprägniert ist, geleitet, so wird III in einer Ausbeute von 82–86% der Theorie erhalten. Die Dämpfe der zu spaltenden Säure oder Ester können mit Dämpfen oder Gasen wie Bzl., CH<sub>3</sub>OH oder N<sub>2</sub> verd. werden. (D. R. P. 607 483 Kl. 12 o vom 17/1. 1931, ausg. 29/12. 1934.) GANTE.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, übert. von: **Gérald Bonhôte**, Basel, *Herstellung von festen, beständigen Diazoverbindungen*. Diazoverbb. von aromat. o-Aminocarbonsäuren werden aus ihren Lsgg. abgeschieden. Z. B. werden 194 g 4-Acetyl-amino-1-amino-2-benzoesäure mit 1200 g W., 300 g Eis, 250 g 30%ig. HCl u. 200 g 5-n. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. diazotiert. Man fällt die Diazoverb. durch Zugabe von 100 g NaCl aus u. trocknet im Vakuum bei 30–40°. Geeignete Ausgangsstoffe sind ferner: 4-Chlor-, 5-Methoxy-, 5-Äthoxy-, 5-Methyl- u. 5-Nitro-1-amino-2-benzoesäure, sowie 2-Amino-3-naphthoesäure. Die Fällung kann auch durch Zusatz von ZnCl<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub> oder den Na-Salzen von p-Chlorbenzolsulfonsäure, Naphthalin-1,5-disulfonsäure oder Naphthalin-1-sulfonsäure erfolgen. (A. P. 1 993 433 vom 16/6. 1934, ausg. 5/3. 1935. Schwz. Prior. 27/9. 1933. F. P. 778 834 vom 21/9. 1934, ausg. 25/3. 1935. Schwz. Prior. 27/9. 1933. Schwz. P. 171 038 vom 27/9. 1933, ausg. 1/11. 1934.) NOUVEL.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung fester Diazoniumverbindungen*. Man diazotiert halogen- oder nitrosubstituierte Amine der Bzl.-Reihe in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, scheidet die Diazoverb. durch Zusatz von organ. Fl. ab u. mischt sie mit schwach alkal. Salzen. Z. B. werden 226 g saures Sulfat des o-Chloranilins mit



einer Lsg. von 130 g HNSO<sub>5</sub> in 180 g 84%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diazotiert. Dann trägt man das Gemisch unter Rühren in 690 g A. ein, vervollständigt die Fällung durch Abkühlen auf —15°, filtriert, gibt 100 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu u. trocknet bei 45°. Dann wird mit 250 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O u. 60 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gemischt. In ähnlicher Weise werden die Diazoniumsulfate von 2,5-Dichlor-, 2,3,4-Trichlor-, 2,4,5-Trichloranilin oder o-Nitranilin hergestellt. Als Diazotierungsmittel ist auch NaNO<sub>2</sub>, als bas. Salz Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 2 H<sub>2</sub>O verwendbar. Statt A. können Methyl-, Propyl-, Butylalkohol oder Aceton zur Fällung benutzt werden. (F. P. 776 009 vom 13/7. 1934, ausg. 15/1. 1935. D. Prior. 13/7. 1933.) NOUVEL.

**Calco Chemical Co., Inc.**, Bound Brook, N. J., übert. von: **E. C. Klipstein & Sons Co.**, New York, N. Y., **Kenneth H. Klipstein**, East Orange, N. J., V. St. A., *Herstellung aromatischer Alkohole*. Man läßt auf aromat. KW-stoffe bei Temp. < 40° u. in Ggw. eines sauren Kondensationsmittels (AlCl<sub>3</sub>) ein Alkylenoxyd einwirken. — Man leitet in Bzl. Äthylenoxyd u. gibt zu dieser Mischung bei Temp. < 40° eine Mischung von Bzl. u. eines sauren Kondensationsmittels u. hält die Temp. < 40°, bis die Bldg. des *Phenyläthylalkohols* erfolgt ist. (Can. P. 340 555 vom 26/1. 1933, ausg. 3/4. 1934.) KÖNIG.

**National Aniline & Chemical Co. Inc.**, New York, V. St. A., *Gewinnung des Anhydrids einer organischen Polycarbonsäure aus einem dasselbe enthaltenden Gasgemisch*, dadurch, daß das Anhydrid in einer mit W. nicht mischbaren Fl. die gegebenenfalls ein Lösungsm. für das Anhydrid ist, kondensiert wird. Beispielsweise sollen *Maleinsäure-* u. *Phthalsäureanhydrid* aus gasförmigen Rk.-Gemischen gewonnen werden, welche aus der katalyt. Partialoxydation organ. Verb. in der Dampfphase stammen. Z. B. wird ein maleinsäureanhydrid- u. W.-Dampfhaltiges Gasgemisch durch ein Lösungsm. geleitet, welches auf ungefähr 45—60° gehalten wird. Als Lösungsmm. kommen in Betracht: Fl. KW-stoffe der aliphat. u. aromat. Reihe, Äther, aromat. Nitroverb., halogenierte KW-stoffe der aliphat. u. aromat. Reihe, halogenierte, hydrierte aromat. KW-stoffe u. a. u. Mischungen derselben. Z. B. wird ein dampfförmiges, Maleinsäureanhydrid (I) enthaltendes Rk.-Gemisch, wie es bei der katalyt. Oxydation von Bzl. entsteht, auf eine Temp. von vorzugsweise 110—150° gekühlt u. dann durch einen Absorptionskessel, der teilweise mit *α-Chlornaphthalin* (II) gefüllt ist, geleitet. Letzteres wird durch Kühlung auf ungefähr 45° gehalten. Wenn das II mit I gesätt. ist, wird es aus dem Absorber abgezogen u. gekühlt, zweckmäßig auf ungefähr 3°. Die sich ausscheidenden Krystalle von I werden von der Mutterlauge getrennt. Das so gewonnene I wird dann aus Solventnaphtha umkrystallisiert, man erhält ein Prod. von 97—99,5% Reinheit. Die H-Mutterlauge kann in den Adsorber zurückgeführt werden. Der den Adsorber verlassende Gasstrom enthält nichtabsorbiertes I, Maleinsäure (III) u. andere Verbrennungsprod. Er wird durch einen Adsorber oder mehrere davon geschickt, die W. enthalten u. hieraus kann adsorbiertes Material als unreine Lsg. von III gewonnen werden. Ein weiteres Beispiel. (E. P. 415 748 vom 27/1. 1933, ausg. 27/9. 1934 u. Schwz. P. 170 081 vom 30/1. 1933, ausg. 17/9. 1934.) GANTE.

**American Cyanamid & Chemical Corp.**, Del., übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Crafton, und **Kurt F. Pietzsch**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Ausführung von Molekularassoziationen und Umwandlungen*. Unter n. Verhältnissen fl. Mischungen von Stoffen, deren wenigstens einer flüchtig ist u. von denen der höchstmol. noch zu einer Vergrößerung seines Mol.-Gew. fähig ist, werden zum Sieden erhitzt u. ein Teil der fl. Phase bei einer Temp. in die Dämpfe versprüht, bei der ein Bestandteil der Mischung dauernd im Dampfzustand erhalten werden kann, während sie andererseits so niedrig ist, daß wenigstens ein Rk.-Prod. kondensiert. Das Verf. wird im Kreislauf ausgeführt u. eignet sich vor allem zur Reinigung von Rohprodd. der katalyt. Oxydation aromat. Verb., z. B. von rohem, durch Oxydation von *Naphthalin* erhaltenem *Phthalsäureanhydrid*. Eine Zeichnung erläutert die Apparatur. (A. P. 1 993 886 vom 29/6. 1928, ausg. 12/3. 1935.) DONAT.

**New Haven Dispensary**, New Haven, Conn., übert. von: **Rudolph J. Anderson** und **Melvin S. Newman**, New Haven, Conn., V. St. A., *Herstellung von 2-Methyl-3-oxo-1,4-naphthochinon (Phthiocol)*. Man oxydiert 2-Methylnaphthalin in Eg.-Lsg. mit CrO<sub>3</sub> zu 2-Methyl-1,4-naphthochinon u. führt dieses durch Erhitzen mit Zn-Staub, geschmolzenem Na-Acetat, Eg. u. Essigsäureanhydrid in das Diacetat über, worauf letzteres in absol. A. gel. u. mit Na-Äthylat oder KOH oder Ba(OH)<sub>2</sub> verseift u. oxydiert wird. Die rote Lsg. wird angesäuert, mit W.-Dampf dest. u. mit Ä. extrahiert. Die äth. Lsg. wird mit verd. Alkalilsg. geschüttelt, wobei letztere sich tiefrot färbt.



Sie enthält das Alkalisalz des 2-Methyl-3-oxy-1,4-naphthochinons, das durch Ansäuern, Extrahieren mit Ä. u. Auskrystallisieren das freie Chinon ergibt. Die Ausbeute beträgt etwa 12%<sub>0</sub>. (A. P. 1984 511 vom 9/9. 1933, ausg. 18/12. 1934.) DERSIN.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für das Jahr 1934. Bearb. von Bertold Rassow u. Adolf Loesche. Jg. 80, Abt. 2. Leipzig: J. A. Barth 1935. 8°.  
80, 2. Organischer Teil. (IV, 431 S.) M. 36.—; Lw. M. 38.50.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**A. J. Hall**, *Bleichlaugen. Verhalten von Küpenfarbstoffen gegen Hypochloritlösungen.* Beim Bleichen von Baumwollgeweben mit indanthrengefärbten Effektfäden mittels Hypochlorit können die bunten Fäden unter Umständen den Farbton ändern oder die Faser kann unter der katalyt. Einw. der Farbstoffe geschwächt werden. Man wendet meist die Farbstoffe der Anthrachinonreihe an. Ungeachtet der reduzierenden Wrkg. des Anthrachinons können manche Anthrachinonfarbstoffe als kräftige Katalysatoren bei der Oxydation der Baumwolle dienen. Solche Farbstoffe unterstützen katalyt. die oxydierende Wrkg., die Hypochlorit am Lichte auf Baumwolle ausübt. Verss. zeigten, daß Kunstseide, mit Küpenfarben gefärbt, mit alkal. Hypochloritlsg. getränkt u. am Fadeometer belichtet, bei *Caledonjadegrün* u. *Hydronblau R* keine Faserschwächung zeigte, wohl aber bei *Hydrongelb 2G*, *Duranthrengoldorange Y*, *Cibanonorange R* u. a. Den Abbau der Cellulose u. ihre zunehmende NaOH-Löslichkeit bei Bleiche in Anwesenheit gelber bis roter Küpenfarbstoffe haben DERRETT-SMITH u. NODDER beschrieben (C. 1931. II. 3563 u. 1933. I. 1354); der Abbau tritt nur im Licht ein. Nach TURNER, NABAR u. SCHOLEFIELD (C. 1935. I. 2443) wirkt reduzierter Küpenfarbstoff neben Hypochlorit auch im Dunkeln stark faserschwächend u. zwar vornehmlich bei gelben bis roten Farbstoffen; am stärksten ist die Wrkg. bei  $pH = 7$ . Die Wrkg. der Hypochloritlsg. auf Küpenfarben ist gleichfalls bei  $pH = 7$  am stärksten, so daß sich die Anwendung einer leicht alkal. Flotte empfiehlt. Etwas vergürnte Blaus können durch Kochen mit  $Na_2CO_3$  u. Glucose wiederhergestellt werden. *Caledon Green B* kann infolge einer leicht oxydablen Aminogruppe zu Schwarz oxydiert werden. — Allgemein empfiehlt es sich, Baumwolle mit küpengefärbten Effekten mit leicht alkal. Hypochlorit unter Ausschuß direkten Sonnenlichtes zu bleichen. (Canad. Text. J. 52. Nr. 10. 27—30. 17/5. 1935.) FRIEDEMANN.

—, *Das Thiessche Bleich- und Färbeverfahren gezettelter Kardenbänder.* Arbeitsweise u. Vorzüge des Verf. sind besprochen. (Msch. Text.-Ind. 1935. Fachh. I. 12. Febr.) SÜVERN.

**D. N. Gribojedow**, *Der Einfluß des Behandeln mit Schwefeldioxyd auf die Festigkeit des mit Schwefelschwarz gefärbten Baumwollgespinnst.* Die mit verschiedenen Schwefelfarbstoffen gefärbten Baumwollgespinnstfasern erfahren durch die Behandlung mit  $SO_2$  je nach der Konz. des Gases eine Schwächung, welche verursacht wird durch die Oxydation zu  $SO_3$  u. Bldg. von  $H_2SO_4$ . Wird nach der  $SO_2$ -Behandlung sofort neutralisiert, z. B. mit Soda oder  $NH_3$ , so läßt sich eine Schutzwrkg. auf die Faser erzielen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 980—88. 1934.) SCHÖNFELD.

**Kuno Rickert**, *Seiden- und Kunstseidengarderobe ist zu färben.* Prakt. Ratschläge für das Reinigen mit Seife,  $NH_3$  u. einem Enzympräparat u. für das nachfolgende Färben. (Dtsch. Färber-Ztg. 71. 287—88. 23/6. 1935.) FRIEDEMANN.

**F. Nevely**, *Das gangbare Färben von Wirkwaren aus Acetatseide.* „Gangbares Färben“ = Färben auf der Maschine, z. B. der mechan. angetriebenen Haspelkufe. Schwierigkeiten durch die hydrophobe Natur der Acetatseide. Färben auf der „Krefelder Färbemaschine“, mit elipt. Haspel. Eingehen bei 25—30° in das Reinigungsbad mit 5 g Seife/Liter. Aufheizen auf 40°, Farbstoffzugabe in drei Portionen u. Fertigfärben bei 45°. Spülen erst lauwarm, dann k., zwecks Vermeidung von Knittern. Färben von Acetat Trikotware unter Benutzung einer schwimmenden Kupferkugel als „Breithalter“ gemäß Gebrauchsmuster 1 312 640 der DEUTSCHEN ACETATKUNSTSEIDEN A. G., „RHODIASETA“, Freiburg i. Br. (Z. ges. Textilind. 38. 307—08. 12/6. 1935.) FRIEDEMANN.

**G. H. Pearson**, *Tatsachen über Küpenfarben.* Ratschläge für die Verwendung rostfreier Stähle beim Bau oder Umbau von Bottichen für Küpenfärberei. (Text. Mercury Argus 92. 509. XI. 7/6. 1935.) FRIEDEMANN.

—, *Küpenfärbungen auf Wolle. Küpenfarben auf Wolle: Indigo in der alten*



*Gärungsküpe* gefärbt, Verbesserung dieser Küpe durch Verwendung von Hydrosulfit, Unschädlichmachen der NaOH durch die bekannten Wollschutzmittel u. das Färben bei Temp. zwischen 30 u. 80°, Eignung der *Thioindigofarbstoffe* für Wolle, Verkipung dieser Farbstoffe u. der Schwefelfarbstoffe mit Na<sub>2</sub>S, Oxydation solcher Färbungen mit Bichromat. (Z. ges. Textilind. 38. 311—12. 12/6. 1935.) FRIEDEMANN.

**Anselm Bohanes**, *Schnellbestimmung des Glycerins in Suspensionen von Textildruckfarben*. Für die Glycerinbest., z. B. in Suprafix, schlägt Vf. folgendes Verf. vor: 10 g Farbe werden in einen Meßzylinder eingewogen, mit 50 ccm absol. A. versetzt, auf 100 ccm mit Ä. verd.; nach Durchschütteln läßt man ca. 1 Stde. stehen, mißt 25 ccm der klaren Fl. ab u. bestimmt nach Eindampfen bei 105° das Glycerin. In einigen Fällen ist es empfehlenswert, mehrere Std. stehen zu lassen. (Chem. Obzor 10. 28. 28/1. 1935. Prag.) R. K. MÜLLER.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser*, dad. gek., daß man die mit substantiven Azokomponenten grundierte Faser mit ammoniakal. Lsgg. von Diazoverbb. wasserunl. Amine behandelt. Zweckmäßig wird die Faser in Grundierungsbädern, die Alkali im Überschuß enthalten, grundiert u. die Färbung mit neutralen Diazolsgg., welche ein Ammoniumsalz einer starken Säure enthalten, entwickelt. — Baumwolle wird in üblicher Weise mit einer alkal. Lsg., die 4,5 g 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin im Liter enthält, grundiert, abgequetscht u. in einer neutralen Lsg., die 1 g 4-(1'-Methyl)-phenoxyacetylamin-2,5-diäthoxy-1-aminobenzol als Diazoniumverb. u. 1 g NH<sub>4</sub>Cl im Liter enthält, behandelt. Nach dem Spülen u. Waschen erhält man ein sehr reines Blau. Unter Verwendung von 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-nitrobenzol u. 4-(1'-Methyl)-phenoxyacetylamin-2,5-dimethoxy-1-aminobenzol erhält man ein reines Violett. — Braune Färbungen werden erhalten, wenn man die mit 4,4'-Di-(1'-oxy-4''-methylbenzol-2''-carboxylamino)-diphenyl oder 4,4'-Di-(2'',3''-oxynaphthoylamino)-3,3'-dimethoxydiphenyl grundierte Faser mit diazotiertem 4-Chlor-2-amino-1,1'-diphenyläther oder 1-Amino-2-methylbenzol behandelt. — Die schwach kuppelnden Diazoverbb. kuppeln unter den gegebenen Bedingungen energ. (F. P. 44 883 vom 23/5. 1934, ausg. 24/4. 1935. Schwz. Prior. 21/9. 1933. Zus. zu F. P. 760 996; C. 1934. I. 3806.) SCHMALZ.

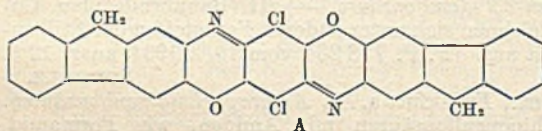
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man tetrazotierte 4,4'-Diamino-5,5'-dialkoxytilben-2,2'-disulfonsäuren mit 2 Mol gleicher oder verschiedener Azokomponente kuppelt u. die so erhaltenen Disazofarbstoffe gegebenenfalls mit Cu-abgebenden Mitteln in komplexe Cu-Verbb. umwandelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 4,4'-Diamino-5,5'-dimethoxytilben-2,2'-disulfonsäure (I)  $\rightleftharpoons$  2-(3'-Carboxyphenylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (Baumwolle blau, desgleichen die Cu-Verb.) oder 2-Phenylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (II, Baumwolle blautrot); 2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure  $\leftarrow$  I oder 4,4'-Diamino-5,5'-diäthoxytilben-2,2'-disulfonsäure  $\rightarrow$  II (Baumwolle blau, Cu-Verb. grünblau). — Die Farbstoffe zeichnen sich unter anderen Farbstoffen der Stilbenreihe durch verbesserte Lichtechtheit aus. (F. P. 778 234 vom 10/9. 1934, ausg. 12/3. 1935. D. Prior. 10/2. 1934.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Anthrapyrimidinsulfonsäuren*. Man kondensiert  $\alpha$ -Aminoanthrachinonsulfonsäuren mit Amidn, wie Formamid, Cyanamid oder Nitrilen, oder man sulfoniert Anthrapyrimidine. Die Farbstoffe färben die tier. Faser. 1,4-Diaminoanthrachinon-2-sulfonsäure (I) erhitzt man in Nitrobenzol mit Formamid in Ggw. von NH<sub>4</sub>-Vanadat auf 175—180°; die abgeschiedene 4-Amino-1,9-anthrapyrimidinsulfonsäure färbt Wolle gelb. — 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon-2-sulfonsäure (darstellbar durch teilweise Benzoylierung von I) liefert in analoger Weise py-C-Phenyl-4-benzoylamino-1,9-anthrapyrimidin-2-sulfonsäure durch Kochen mit Phenylmethylchlorid in Nitrobenzol. Die gleiche Verb. erhält man auch durch Erwärmen der 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon-2-sulfonsäure mit Benzonitril in Ggw. von HCl u. CuCl in Nitrobenzol. In analoger Weise erhält man aus I u. Benzonitril py-C-Phenyl-4-amino-1,9-anthrapyrimidin-2-sulfonsäure, mit Acetonitril py-C-Methyl-4-amino-1,9-anthrapyrimidin-2-sulfonsäure, mit Cyanamid py-C-Amino-4-amino-1,9-anthrapyrimidin-2-sulfonsäure, die Säuren färben Wolle gelb. Durch Sulfonieren von 4-Amino-py-C-phenyl-1,9-anthrapyrimidin mit Oleum erhält man eine Wolle gelb färbende Sulfonsäure. In ähnlicher Weise erhält man die Sulfonsäuren des 2-Amino-py-C-phenyl-1,9-anthrapyrimidins u. des 5-Amino-py-C-phenyl-1,9-anthrapyrimidins, erstere färbt



orangerot, die zweite rot. Durch Sulfonieren von 5-*p*-Toluido-1,9-anthrapyrimidin erhält man eine Wolle violett färbende Sulfonsäure. In analoger Weise erhält man die Sulfonsäure des *py-C-Anilido-1,9-anthrapyrimidins* (darstellbar durch Erwärmen von *py-C-Chlor-1,9-anthrapyrimidin* mit Anilin), die Wolle rotblau färbt. In einem Autoklaven erhitzt man *Dichlor-4-amino-1,9-anthrapyrimidin* (darstellbar aus 4-Amino-1,9-anthrapyrimidin mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Ggw. von Jod in Nitrobenzol) mit einer wss. Lsg. von  $\text{K}_2\text{SO}_3$  10—15 Stdn. auf 110—120°, filtriert nach dem Kühlen, extrahiert den Rückstand wiederholt mit w. W. u. fällt aus dem Filtrat die Sulfonsäure mit NaCl, sie färbt Wolle kräftig grünstichgelb. In ähnlicher Weise erhält man aus 5-Aminobrom-1,9-anthrapyrimidin eine Wolle rot färbende Sulfonsäure. 4-Benzoylamino-1,9-anthrapyrimidin gibt mit 23%ig. Oleum bei 60—70° eine Sulfonsäure, die Wolle grünlichgelb färbt. In ähnlicher Weise gewinnt man die Sulfonsäuren des *o*-, *m*- oder *p*-Toluylamino-1,9-anthrapyrimidins, des 4-*m*-Methoxybenzoylamino-1,9-anthrapyrimidins, des 4- $\alpha$ - u. des 4- $\beta$ -Naphthoylamino-1,9-anthrapyrimidins, die Wolle grünlichgelb färben. Die Sulfonsäuren des 5- $\alpha$ - u. des 5- $\beta$ -Naphthoylamino-1,9-anthrapyrimidins färben Wolle orangebraun. — 1,9,4,10-Anthradi-(*py-C-m-tolyl*)-pyrimidin (darstellbar aus 1,4-Di-*m*-toluylaminoanthrachinon mit  $\text{NH}_3$  in Phenol) gibt mit Oleum bei 140—150° eine Wolle grünlichgelb färbende Sulfonsäure. — 4-Amino-*py-C- $\beta$ -naphthyl-1,9-anthrapyrimidin* (darstellbar aus 1-Amino-4- $\beta$ -naphthoylaminoanthrachinon u.  $\text{NH}_3$  bei Ggw. von Phenol bei 150° u. 8 at) gibt mit 23%ig. Oleum eine Wolle gelb färbende Sulfonsäure. 1- $\alpha$ -Naphthoylamino-4-*p*-toluidoanthrachinon gibt beim Erhitzen mit Phenol u.  $\text{NH}_3$  bei 8 at u. 150° *py-C- $\alpha$ -naphthyl-4-*p*-toluido-1,9-anthrapyrimidin*, das mit Oleum eine Sulfonsäure liefert. Aus  $\beta$ -Naphthoylamino-4-*p*-toluidoanthrachinon erhält man in analoger Weise *py-C- $\beta$ -Naphthyl-4-*p*-toluido-1,9-anthrapyrimidinsulfonsäure*. (F. P. 767 994 vom 21/12. 1933, ausg. 27/7. 1934. D. Prior. 24/12. 1932.) FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., **Diozazinfarbstoffe**. Man kondensiert 1,4-Benzochinone mit einem Amin einer dreikernigen Verb., die keinen cycl. gebundenen N enthält, in An- oder Abwesenheit eines organ. oder anorgan. Oxydationsmittels, eines Metallchlorids oder eines Acylierungsmittels nicht über 120° u. sulfoniert erforderlichenfalls die erhaltenen Prodd. Man verwendet z. B. die Amine des Fluorens, Diphenylenoxyds, Diphenylensulfids, Diphenylendioxyds, Phenanthrens, Anthracens, Fluorenons, Xanthons, Thioxanthons usw. Die erhaltenen Diozazinfarbstoffe können als Pigmente u. die Sulfonsäuren zum Färben der tier., pflanzlichen u. künstlichen Faser verwendet werden. — 2-Aminofluoren rührt man mit *Chloranil* (I), Na-Acetat in A. 1 Stde. bei Zimmertemp. u. erhitzt dann zum Sieden. Es entsteht ein braunes Zwischenprod. II, l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blauer Farbe, es bildet eine schwach gelbe Küpe. Ein ähnliches Prod. erhält man mit 2,3,5,6-Tetrabrom-1,4-benzochinon. II verteilt man in Nitrobenzol, versetzt mit Benzoylchlorid u. Pyrolusit, erhitzt 2 Stdn. auf 150° u. dann zum Sieden. Bei 130° saugt man ab, wäscht mit Nitrobenzol u. A., entfernt den Überschuß von Pyrolusit durch Waschen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,



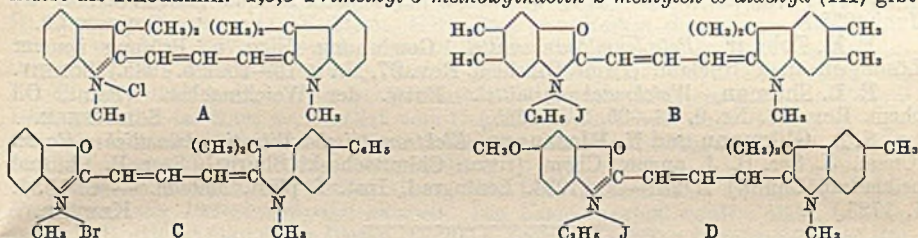
verrührt mit  $\text{NaHSO}_3$ , wäscht neutral u. trocknet. Das erhaltene Prod. (A) bildet Nadeln mit grünem Glanz, es bildet in fein verteiltem Zustande ein violettes Pigment. Durch Sulfonieren erhält man eine Sulfonsäure, die die Faser violett färbt; das Ba- u. Ca-Salz sind violette Pigmente. Man kann II auch in Eg. mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydieren. — Aus 2-Aminodiphenylenoxyd u. I erhält man ein Prod., das bei der Oxydation in Nitrobenzol u. *m*-Nitrobenzolsulfochlorid einen Farbstoff, bronzeglänzende Nadeln, liefert; in fein verteiltem Zustande ist er ein violettrotes Pigment. Durch Sulfonieren mit 5%ig. Oleum erhält man eine die Faser violettrot färbende Sulfonsäure. Das Prod. aus  $\beta$ -Anthramin u. I gibt bei der Oxydation in Nitrobenzol u. 2,4-Dinitrophenol einen Farbstoff, scharlachrot glänzende Nadeln, er bildet ein grünblaues Pigment, dessen Sulfonsäure die Faser grünblau färbt. 3-Aminophenanthren u. I erwärmt man in Nitrobenzol langsam zum Sieden; der erhaltene Farbstoff, grünglänzende Nadeln, bildet ein violettblaues Pigment, dessen Sulfonsäure die Faser blauviolett färbt. — Das Prod. aus 2-Aminofluoren u. Benzochinon gibt in Chlornaphthalin mit *m*-Nitrobenzolsulfochlorid einen Farbstoff, violettrotes Pigment, dessen Sulfonsäure die Faser violettrot färbt. Aminodiphenylendioxyd, F. 133° (W. STRUBACH, Diss., Dresden 1912) u. I gibt ein Prod., das in Nitrobenzol mit  $\text{FeCl}_3$  einen Farbstoff, bronzeglänzende



Krystalle, liefert, er bildet ein violettes Pigment; seine *Sulfonsäure* färbt die Faser violettblau. — Das Prod. aus *Aminodiphenylendioxyd* u. *Toluchinon* gibt in Nitrobenzol einen *Farbstoff*, bronzeglänzende Nadeln, er bildet ein violettes Pigment, dessen *Sulfonsäure* die Faser violett färbt. (F. P. 772 470 vom 26/4. 1934, ausg. 30/10. 1934. D. Prior. 26/4. 1933.)

FRANZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Farbstoffe der Carbocyaninreihe*. Indolinverb., die in  $\alpha$ -Stellung zum N eine reaktionsfähige  $\text{CH}_2$ -Gruppe enthalten, u. be<sub>2</sub> denen an Stelle eines H der  $\text{CH}_2$ -Gruppe die Aldehydgruppe steht, kondensiert man mit heterocycl. N-Verb. zweckmäßig in Form ihrer quaternären Salze, die in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung zum N eine reaktionsfähige  $\text{CH}_3$ - oder  $\text{CH}_2$ -Gruppe haben. Man kann hiernach symm. u. unsymm. Cyaninfarbstoffe erhalten; die Farbstoffe eignen sich auch zum Sensibilisieren photograph. Halogensilberemulsionen. — *1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin* u. *1,3,3-Trimethylindolin-2-methylen- $\omega$ -aldehyd* (I) löst man in Bzl., gibt  $\text{POCl}_3$  zu u. erwärmt; der nach dem Abtreiben des Bzl. erhaltene Farbstoff (A) läßt sich aus der wss. Lsg. aussalzen, er färbt tannierte Baumwolle leuchtend blautichig rot. Der Farbstoff stimmt überein mit dem, der aus *1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin* durch Einw. von Na-Formiat in Ggw. von Essigsäureanhydrid entsteht. Verwendet man einen Aldehyd, in dem an Stelle der  $\text{CH}_3$   $\text{C}_2\text{H}_5$  stehen oder der im Bzl.-Kern  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ , Alkyl oder Alkyloxy enthält, so erhält man ähnliche Farbstoffe. I gibt mit *1,3,3-Trimethyl-5-methoxy-2-methylindolin* (II) einen bas. Farbstoff, der auf tannierte Baumwolle klarere, bläulere u. lichtechtere Färbungen liefert als Rhodamin. *1,3,3-Trimethyl-5-methoxyindolin-2-methylen- $\omega$ -aldehyd* (III) gibt



mit II einen in W. l. bas. sehr klaren violetten Farbstoff. — *2-Methylbenzthiazoljodäthylat* u. I erhitzt man in Pyridin unter Rückfluß, der erhaltene Farbstoff färbt Wolle u. tannierte Baumwolle bläulichrot. Ersetzt man das 2-Methylbenzthiazoljodäthylat durch andere Halogenalkylate, so erhält man ähnliche Farbstoffe. Aus III u. *5-Methoxy-2-methylbenzthiazoljodäthylat* (Se in 1-Stellung) erhält man einen Farbstoff, der Wolle u. gebeizte Baumwolle violett färbt. Der Farbstoff aus *2,5,6-Trimethylbenzthiazoljodäthylat* u. *1,3,3,5,6-Pentamethylindolin-2-methylen- $\omega$ -aldehyd* (IV) färbt Wolle u. gebeizte Baumwolle violettrot. Aus IV u. *2,5,6-Trimethylbenzoxazoljodäthylat* entsteht ein Farbstoff (B), der Wolle u. gebeizte Baumwolle gelbstichigrot färbt. Der Farbstoff aus I u. *2-Methyl-5,6-dimethoxybenzthiazoljodäthylat* färbt violettrot, der aus I u. *6-Dimethylamino-2-methylbenzthiazoljodäthylat* korinthe, der aus I u. *4,5-Benzo-2-methylbenzthiazoljodäthylat* violettrot, der aus I u. *Chinaldinjodäthylat* violett, der aus I u. *Lepidinjodäthylat* lichtblau. — *5-Phenyl-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin- $\omega$ -aldehyd* u. *2-Methylbenzoxazolbrommethyllat* gibt einen Farbstoff (C), der Wolle u. gebeizte Baumwolle rot färbt. *1,3,3,5-Tetramethyl-2-methylenindolin- $\omega$ -aldehyd* gibt mit *6-Methoxy-2-methylbenzoxazoljodäthylat* einen rot färbenden Farbstoff (D). (Oe. P. 141 488 vom 14/5. 1934, ausg. 25/4. 1935. D. Prior. 16/5. 1933. F. P. 775 578 vom 16/5. 1934, ausg. 4/1. 1935. D. Prior. 16/5. 1933.)

FRANZ.

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

**A. F. Brown**, *Chemische Farben*. Angaben über künstlich hergestellte anorganische u. organ. Pigmente (Chromgelb, Cadmiumgelb, Cadmiumrot, Eisenblau, Chromgrün, Chromoxyd, Ultramarinblau; gelbe, blaue, grüne u. rote Farblacke bzw. Pigmentfarben). (Paint, Oil chem. Rev. 97. Nr. 8. 32—36. Metal Clean. Finish. 7. 275—80. 1935.) SCHEIF.

**Arthur W. Anderson**, *Neuere Bleiweiß- und Zinkoxydpigmente*. Bleiweißsorten mit 10,75, 13,5 u. 16% Ölbedarf. Beim Carbonatbleiweiß nimmt innerhalb gewisser Grenzen mit steigendem  $\text{PbCO}_3$ -Geh. das Färbevermögen zu u. die Konsistenz der angeriebenen Farbe ab. Bleihaltiges Zinkoxyd gibt haltbare Anstriche, ist aber in



Weißer u. Kornfeinheit dem bleifreien Zinkoxyd unterlegen. (Paint, Oil chem. Rev. 97. Nr. 8. 42—43. 18/4. 1935.) SCHEIFELE.

—, *Neuzeitliche Verarbeitung von Grudeschwarz in der Anstrichtechnik und anderen verwandten Verwendungsgebieten.* Grudeschwarz (gemahlener Braunkohlenkoks) ist säurefrei, lichtbeständig, mit W. u. Ölen leicht benetzbar u. von guter Deckfähigkeit in allen Bindemitteln. Verwendung in Leimbindemitteln in der Tapetenfabrikation, als färbendes Material in der Zement- u. Kunststeinindustrie u. im Firnis- u. Lackanstrich. (Farben-Ztg. 40. 504. 18/5. 1935.) SCHEIFELE.

Hans Wolff und G. Zeidler, *Über das Trocknen von Rußfarben.* II. Die Wirkung von Schwerspatzusätzen auf Trocknung, Glanz und Ölbedarf. (I. vgl. C. 1934. II. 2901.) Verwendet wurden zwei Rußsorten von verschiedenem Ölbedarf. Spatzusatz beeinflusst den Ölbedarf der Ruß-Ölfarben erst bei sehr hohem Zusatz. Bei überkrit. Ölgeh. scheint die Trocknung im allgemeinen rascher zu verlaufen als bei unterkrit. Ölgeh. Durch 30% Schwerspatzusatz wird die Trocknung verkürzt ohne Beeinträchtigung von Glanz, Schwärze u. Schutzwirkg. Im krit. Ölbedarfsgebiet wird der Glanz der Anstriche durch geringe Vermehrung des Ölgeh. sehr stark erhöht. (Farben-Chemiker 6. 127—30. April 1935.) SCHEIFELE.

Walter S. Edgar, *Pigmentpasten und ihre Verwendung in Celluloselackfarben.* Empfohlen wird die Verwendung fertig angericherter Pigmentpasten in Celluloselacken. (Paint, Oil chem. Rev. 97. Nr. 9. 28—29. 2/5. 1935.) SCHEIFELE.

Fritz Ohl, *Lacke und Lackierverfahren für Gegenstände aus Kunstharz.* Zus. geeigneter Nitrocelluloselacke. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. 5. 174—75. Juni 1935.) SCHEIFELE.

E. M. Toby jr., *Petroleumlösungsmittel.* Gewinnung, Eigg. u. Prüfung neuerer Lösungsm. aus Petroleum. (Paint, Oil chem. Rev. 97. Nr. 9. 16—20. 2/5. 1935.) SCHEIFELE.

R. L. Shuman, *Weichmachungsmittel.* Entw. der Weichmacher. (Paint, Oil chem. Rev. 97. Nr. 9. 34—35. 2/5. 1935.) SCHEIFELE.

S. A. Glikmann und N. Rjasanzew, *Elektrometrische Titration künstlicher Harze.* (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 251—58. 1934. Leningrad, Inst. f. plast. Massen. — C. 1934. I. 1723.) KLEVER.

Isaac Rabinowicz, Berlin, *Herstellung von Metallresinaten* u. zwar von neutralen bzw. bas. Resinaten solcher Metalle, wie sie in den üblichen Trockenstoffen vorhanden sind, dad. gek., daß man *Alkaliresinate* in wss. Lsg. mit entsprechenden bas. Metallsalzen in äquivalenten Mengen oder mit einem Überschuß an solchen bas. Salzen umsetzt, wobei an Stelle der bas. Salze auch entsprechende Mengen neutraler Salze u. Lauge oder NH<sub>3</sub> verwendet werden können. — 100 kg Kolophonium mit SZ. 175 werden in 12,5 kg NaOH enthaltender Lauge gel. u. soviel Bleiessig (I) zugesetzt, daß dessen Pb dem angewendeten NaOH äquivalent ist. Nach dem Filtrieren, Waschen u. Trocknen enthält das Pb-Resinat etwa 23,5% Pb. Mit einer Menge I, die 25 kg NaOH entspricht, erhält man ein Resinat mit 34% Pb. (D. R. P. 613 004 Kl. 12 o vom 7/4. 1933, ausg. 13/5. 1935.) DONAT.

Resinous Products & Chemical Co., Inc., Philadelphia, übert. von: Herman Alexander Bruson, Germantown, Pa., V. St. A., *Organische Metallsalze als Zusätze für Cellulosederivat- und Öllacke.* Beansprucht werden die Salze der Ketonensäuren von der allgemeinen Formel R—CO—R'—COOH, worin R u. R' aromat. Ringe bedeuten. Genannt wurden u. a. Benzoyl-o-benzoesäure, Xyloylbenzoesäure, Äthylbenzoyl-o-benzoesäure usw. Die Stoffe werden in Mengen von 50—300% der Nitrocellulose zugefügt. Beispiel: 20 g Nitrocellulose (1/2 sec), 40 Butylacetat, 10 Butanol, 15 Äthylacetat, 50 Toluol u. 20 Al-Salz der p-Cymol-o-benzoesäure. (A. P. 1 987 570 vom 28/7. 1930, ausg. 8/1. 1935.) BRAUNS.

Columbian Carbon Co. und Binney & Smith Co., beide New York, N. Y., übert. von: Carl W. Sweitzer, Pittsburgh, Pa., *Herstellung eines schwarzen Lackes* durch Vermahlen von Nitrocellulose oder/u. Harz, mit Ruß, flüchtigen Lösungsm. u. einem l. Cu-Salz, z. B. Cu-Chlorid oder -Nitrat oder Cu-Oleat, -Stearat unter Druck bis zur Trockene. Beispiel für die zu vermahlende M.: 1/2 sec Nitrocellulose (30% A.) 143 (Teile), Harz 25, Weichmacher 50, Ruß 17, Cu-Oleat 1,7 u. 20 Lösungsm. (A. P. 1 987 980 vom 10/1. 1933, ausg. 15/1. 1935.) BRAUNS.

L. E. Carpenter & Co., Inc., Newark, übert. von: Erich K. Zimmerman, Passaic, N. J., V. St. A., *Feuersicherer Celluloseesterlack, insbesondere für Gewebe und*



*Papier*, bestehend aus gel. Nitrocellulose, Borsäure oder Al, K-Sulfat in Pulverform, Arylphosphaten u. Pigment. Beispiel: Pyroxylinlg. (16%ig) 63%, Pigment 5%, Borsäure 21%, Triphenylphosphat 5% u. Trikresylphosphat 6%. (A. P. 1 990 811 vom 16/1. 1931, ausg. 12/2. 1935.) BRAUNS.

**Canadian Electro Products Co., Ltd.**, Montreal, übert. von: **Kenneth G. Blaikie, George O. Morrison und Thomas P. G. Shaw**, Shawinigan Falls, Canada, *Polymerisieren von Vinylestern* durch Erhitzen in Ggw. zweier Polymerisationskatalysatoren von beträchtlich verschiedener Aktivität; die Menge an aktiverem Katalysator soll nicht ausreichen, um ein Polymerisat von den gewünschten Eig. herzustellen, dagegen ist der weniger akt. Katalysator in einer solchen Menge vorhanden, daß er die Wrkg. des aktiveren Katalysators so weit ergänzt, daß das gewünschte Polymerisat entsteht; das Verhältnis von monomerem Ester zu dem weniger akt. Katalysator soll konstant sein. (Can. P. 329 996 vom 2/5. 1930, ausg. 7/2. 1933.) PANK.

**General Electric Co.**, New York, übert. von: **Frank M. Clark und Walter M. Kutz**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Harzartige Polymerisationsprodukte aus Trichloräthylen*. Beim Erhitzen von 1 Mol Trichloräthylen mit  $\frac{1}{10}$ —1 Mol  $AlCl_3$  am Rückflußkühler entstehen dunkelrote Harze. Bei kurzem Erhitzen mit wenig  $AlCl_3$  entstehen Öle. Die Prodd. sind inert gegen Metalle u. haben, soweit sie fl. sind, einen tiefen Erstarrungspunkt. Wegen ihrer hohen Dielektrizitätskonstante dienen sie, soweit sie fl. sind für sich, soweit sie feste oder halbfeste Harze darstellen, in Mischung mit Trichlorbenzol als Dielektrika. (A. P. 1 998 309 vom 29/11. 1933, ausg. 16/4. 1935.) EBEN.

**Dayton Synthetic Chemicals Inc.**, übert. von: **Charles A. Thomas und William H. Carmody**, Dayton, O., V. St. A., *Herstellung von Harzen* durch gegenseitige Umsetzung ungesätt. KW-stoffe z. B. eines Olefins u. eines Diolefins in Ggw. eines Metallhalogenids, das unter Entstehung saurer Rk. hydrolysiert. Man neutralisiert die Rk.-M. mit Alkali in Ggw. von A., Methanol oder Aceton, setzt ein organ. in W. unl. Lösungsm. für das Harz zu, filtriert vom Ungelösten ab, leitet unter Rühren in Ggw. eines Katalysators  $H_2$  in die Lsg., filtriert, dest. das Filtrat u. reinigt das Harz. (Can. P. 333 230 vom 12/6. 1931, ausg. 13/6. 1933.) PANKOW.

**Bakelite G. m. b. H.**, Berlin, übert. von: **Otto Süssenguth**, Erkner bei Berlin, *Herstellung von Phenolaldehydketonharzen*. Die Komponenten werden alkal. kondensiert. Z. B. erhitzt man 600 g Phenol (I), 200 g Aceton (II), 600 g Paraformaldehyd (III) u. 40 cm 10%ig. NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Entwässern werden 5 g Citronensäure (IV) als Entfärbungsmittel zugegeben. Statt I können Kresol oder Resorcin, statt II können Cyclohexanon oder Benzophenon, statt III können wss.  $CH_2O$  oder andere Äquivalente des  $CH_2O$ , statt NaOH können KOH,  $NH_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_3$ , Anilin oder Harnstoff, statt IV kann  $H_3PO_4$  benutzt werden. Die entstandenen Harze werden auf Preßmischungen verarbeitet. (A. P. 1 989 951 vom 4/12. 1931, ausg. 5/2. 1935. D. Prior. 12/12. 1930. Can. P. 338 653 vom 4/12. 1931, ausg. 16/1. 1934.) NOUVEL.

**Celanese Corp. of America**, Del., übert. von: **George Schneider**, Montclair, N. J., V. St. A., *Plastische Masse*, bestehend aus tertiären Celluloseestern, insbesondere Acetylcellulose vom  $CH_3COOH$ -Geh. 58—62%, welche besonders wasserbeständig ist, oder gegebenenfalls auch aus acetonlöslichem Celluloseacetat, das durch erneute Veresterung in das primäre Prod. übergeführt wird. Verwendungszweck: Herst. von Filmen, Schallplatten bzw. Überzügen darauf oder auf Cellulosehydratfolien (Verpackungsmaterial). (A. P. 1 963 251 vom 29/4. 1931, ausg. 19/6. 1934.) SALZMANN.

**Celluloid Corp.**, Newark, übert. von: **James F. Walsh**, South Orange, und **Amerigo F. Caprio**, Newark, N. J., V. St. A., *Plastische Massen aus Cellulosederivaten*. Um das Ausschwitzen der Weichmachungsmittel zu verhindern, setzt man der M. ein Kunstharz zu. (Can. P. 324 327 vom 8/4. 1931, ausg. 19/7. 1932.) SALZMANN.

**Camille Dreyfus**, New York, N. Y., übert. von: **Kenneth H. Crutchfield**, Cumberland, Md., V. St. A., *Plastische Masse*, bestehend aus Celluloseacetat u. einer Oxsäure als Weichmachungsmittel. (Can. P. 331 184 vom 14/1. 1931, ausg. 21/3. 1933.) SALZMANN.

**Joseph C. Patrick**, übert. von: **Nathan M. Mnookin**, Kansas City, Mo., V. St. A., *Herstellung einer plastischen kautschukartigen Masse* durch Umsetzung niedrig molekularer aliphat. Polyhalogen-KW-stoffe mit anorgan. Polysulfiden, oder mit kolloidalen S-Lsgg. vor, während oder nach der Umsetzung setzt man zu der M. eine Metallseife bzw. läßt diese in der M. entstehen. — Äthylen, Propylen, Butylen u. dgl. KW-stoffe enthaltende Crackgase werden bei Raumtemp. chloriert. Öl; Kp. über 80°. 50 Gallonen des Öls werden mit 100 Gallonen einer Ca-Polysulfidlsg. gleicher D. gemischt. Vorteil



haft beendet man die Rk. durch Erhitzen u. kocht die plast. M. mit W. 20 Pfund der plast. M. mastiziert man in CS<sub>2</sub>. Zu der dicken Paste gibt man unter Kneten 1 Pfund Ölsäure u. danach 2 Pfund Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, schließlich entfernt man das Lösungsm. Die M. kann mit Asbest, Stoffabfällen, Sand, Staub, BaSO<sub>4</sub>, Fasern, Pigmenten, Chromgrün, Ocker gemischt u. als Fußbodenbelag, für Schläuche, Reifen u. als Kautschukersatz in medizin. Artikeln, zum Imprägnieren von Gewebe u. in CS<sub>2</sub>-Lsg. als Farbe oder Überzug verwendet werden. Auch Stearin- u. Leinölsäure oder Fettsäuren von anderen Ölen, Fetten oder Wachsen oder die Fettsäureglyceride, sowie BaO, CaO, MgO, ZnO, oder deren Carbonate können verwendet werden. (A. P. 1996 486 vom 25/4. 1927, ausg. 2/4. 1935.)

PANKOW.

**Joseph C. Patrick**, Trenton, N. J., V. St. A., *Herstellung plastischer Massen* durch Umsetzung von Polysulfiden (K-, NH<sub>4</sub>-, Ba-, Sr-, Li-, Triäthanolamindibispentasulfid) mit Substanzen, die O u. eine Methylen- oder substituierte Methylengruppe enthalten, wie *Furfuraldehyd*,  $\beta,\beta$ -Dichloräthyl- oder -methyläther. Erwärmen u. Zusatz von A. oder Methanol beschleunigen die Rk. Das Polysulfid kann auch Thiosulfat enthalten. (A. P. 1996 487 vom 10/6. 1932, ausg. 2/4. 1935.)

PANKOW.

**Kraft-Phenix Cheese Corp.**, V. St. A., *Herstellung von durchsichtigen Folien aus Casein*. Man stellt eine etwa 15% Casein enthaltende viscose wss. alkal. Lsg. her, filtriert die Lsg. unter Druck durch Gewebe, um die Mineralsalze zu entfernen, setzt dem Filtrat ein Plastifizierungsmittel, z. B. Glycerin oder sulfoniertes Ricinusöl zu, gießt die Lsg. auf ein Transportband, behandelt sie auf dem Band mit einem Härtungsmittel, z. B. mit CH<sub>2</sub>O-Lsg., u. zwar so, daß das Casein z. T. ungehärtet bleibt u. nicht trübe wird, trocknet u. zieht die gebildete Folie ab. (F. P. 776 614 vom 1/8. 1934, ausg. 30/1. 1935.)

SARRE.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**Alan Spéedy**, Calcène, ein neues Verstärkungsmittel. Calcène ist ein Calciumcarbonat von besonderer Feinheit (90% der Teilchen haben einen Durchmesser von weniger als 0,5 Mikron), das besonders verstärkende Wrkg. hat. Calcène wird viel für Auto-Karkassenmischung anstatt Zinkweiß gebraucht, da es viel billiger ist. Abb. von Kurven, die die physikal. Eig. von Calcène anzeigen. (Rev. gén. Caoutchouc 12. Nr. 109. 24—26. India Rubber J. 88. Nr. 24. 8—10. 1935.)

H. MÜLLER.

**F. Jacobs**, *Die Parfüms für Kautschuk*. Prüfung von Riechstoffen in Kautschukmischungen; Rubberol C, D, E, F der I. G. Farben, Devulcador A, B, C der Société des Matières colorantes de Saint-Denis u. Russisch-Leder, Rhone Poulenc des Usines Chimiques R. P. Die Rubberole wurden in Mengen von 0,3%, die Devulcadore in Mengen von 0,4% u. das Russisch-Leder mit 0,5-n. 1% ausprobiert. (Rev. gén. Caoutchouc 12. Nr. 109. 27—29. Febr./März 1935.)

H. MÜLLER.

—, *Herstellung von gummierten Geweben*. Herst. der Mischungen u. Lsgg. Viscosität der Lsgg. Herst. des gummierten Gewebes auf der Streichmaschine. Das Auftragen von Lacken. Puderung. Vulkanisation in fl. u. gasförmigem Chlorschwefel. Heißluftvulkanisation. (Caoutchouc et Guttapercha 32. 16 987—89. 17 017—19. 15/1. 1935.)

H. MÜLLER.

—, *Die Fabrikation von Gummisohlen*. Herst. von Gummisohlen aus Mischungen, die einerseits Gasruß, andererseits Magnesiumcarbonat u. Leim enthalten. Diese Sohlen haben den Crepesohlen gegenüber viele Vorteile. Angabe von Rezepten. (Caoutchouc et Guttapercha 32. 17 114—16. 15/4. 1935.)

H. MÜLLER.

**A. Pissarenko**, *Die Herstellung von Sohlengummi aus synthetischem Kautschuk*. (Vgl. C. 1935. I. 3993.) (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [Koshevenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] 13. 619—22. 1934.)

SESSLER.

**Flintkote Corp.**, Boston, Mass., übert. von: **Harold L. Levin**, Rutherford, N. J., V. St. A., *Herstellung einer künstlichen wäßrigen Kautschukdispersion*. Man dispergiert den Kautschuk in Ggw. einer relativ steifen wss. Paste aus einem nicht-kolloidalen Mineralpulver, das mittels Gummi in kolloidalen Zustand übergeführt wurde, wobei die Paste die kontinuierliche Phase darstellen soll, oder man dispergiert den Kautschuk mittels eines Dispergierungsmittels, das gleichzeitig als Vulkanisierungsmittel zu wirken vermag. (Can. PP. 330 015 u. 330 016 vom 4/3. 1932, ausg. 7/2. 1933.)

PANKOW.



**Canadian Industries Ltd.**, Montreal, Canada, übert. von: **Hugh M. Bunbury** und **William J. S. Naunton**, Prestwich, und **John S. H. Davies**, Lancashire, England, *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus S-Carbalkoxy-, S-Carbaryloxy- oder S-Carbalkoxyderivv. von 2-Mercaptoarylenthiazol. (Can. P. 329 219 vom 31/12. 1931, ausg. 10/1. 1933.) PANKOW.

**Robert R. Olin** und **Charles P. Hall**, Akron, O., V. St. A., *Herstellung von porösem Kautschuk*. Man dispergiert in einer Mischung von gepulvertem Material u. einem fl. oder plast. Träger einen Weichmacher für Kautschuk, der den Kautschuk nach dem Walzen beim Altern der Mischung weiter plastiziert, gibt die Mischung zu Kautschuk unter Walzen, läßt die Mischung altern u. setzt danach die notwendigen Vulkanisiermittel zu. Man kann die Weichmacher auch allein oder zusammen mit dem gepulverten Material zu Kautschuk setzen. (Can. P. 333 114 vom 1/10. 1931, ausg. 6/6. 1933.) PANKOW.

**William Chauncey Geer**, Ithaca, N. Y., V. St. A., *Härten von Golfballoberflächen*. Die äußere Schale besteht aus einer Mischung von Balata u. einem weißen Pigment. Man taucht den Ball in eine Lsg. von W-freiem SnCl<sub>4</sub> in einer Mischung aus einem nicht reagierenden Lösungsm. mit einem Lösungsm., das mit dem SnCl<sub>4</sub> ein Additionsprod. bildet, worauf der Ball mit einer Lsg. gewaschen wird, die mit dem Additionsprod. von Balata u. dem Halogenid reagiert. (Can. P. 331 032 vom 4/6. 1932, ausg. 21/3. 1933.) PANKOW.

**United States Rubber Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Benjamin Holm**, Clifton, N. J., V. St. A., *Herstellung eines Lederersatzes*. Man mischt 100 (Teile) Kautschuk, 60—100 Lederfasern, insbesondere von vegetabil. gegerbtem Leder, 15—30 Baumwollfasern u. 0—30 Asbestfasern sowie die üblichen Vulkanisationsbeschleuniger u. -zusätze in der Mischmaschine, walzt zu dünnen Platten aus u. vulkanisiert dieselben. Der so hergestellte Lederersatz dient zur Herst. von Schuhsohlen. (A. P. 1 995 179 vom 13/6. 1933, ausg. 19/3. 1935.) SEIZ.

**Soc. A. Wolber**, Frankreich, *Herstellung von Schuhsohlen*. Eine aus einer nicht vulkanisierten Kautschukmischung geformte Schuhsohle wird zusammen mit einer Sohle aus geflochtener Jute oder einem anderen Textilstoff, die jedoch kleiner geschnitten ist als die Kautschuksohle, in einer passenden Metallform so lange Druck u. Hitze ausgesetzt, bis eine innige Verb. der beiden Werkstoffe erzielt ist. (F. P. 778 003 vom 28/11. 1933, ausg. 7/3. 1935.) SEIZ.

**W. B. Bolotnikow** und **W. W. Gurowa**, U. S. S. R., *Ermittlung des freien Schwefelgehalts im vulkanisierten Kautschuk*. Der Kautschuk wird mit einer Na-Sulfitlsg. behandelt u. in der erhaltenen Lsg. der S nach Zusatz von HCHO u. CH<sub>3</sub>COOH jodometr. bestimmt. (Russ. P. 35 828 vom 18/3. 1933, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

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

**Th. Ruemele**, *Zur Kenntnis der Emulgatoren*. Besprechung der wichtigsten Handelspräparate, ihre Zus., Wrkg. u. Verwendung. (Dtsch. Parfüm-Ztg. 21. 149 bis 152. 25/5. 1935.) ELLMER.

—, *Über das Benetzungsvermögen der ätherischen Öle*. Ein Vergleich der Oberflächenspannungen der Emulsionen von Gemischen von Natriumsulforicinat u. Fichtenölen (3:1) verschiedener Herkunft bei Konz. von 0,5—10‰ als Maß für das Benetzungsvermögen führt zu folgenden Ergebnissen: Die Oberflächenspannung von W. wird schon durch sehr geringe Zusätze (0,5‰) stark herabgesetzt; oberhalb eines bestimmten Geh. (2‰) ist der Abfall der Oberflächenspannung im Verhältnis zur Zunahme der Konz. nur sehr gering; bei gleicher Konz. verhalten sich die mit französ. u. amerikan. Fichtenöl hergestellten Emulsionen in bezug auf die Veränderung der Oberflächenspannung mit der Konz. gleich. (Parfum. mod. 29. 145—49. April 1935.) ELLMER.

**Stanley Redgrove**, *Der Mandelgeschmack*. Abhandlung über süßes Mandelöl, bitteres Mandelöl u. deren künstliche Ersatzstoffe (Benzaldehyd, Tolyaldehyd, Nitrobenzol). (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 30. 85—86. April 1935.) ELLMER.

**E. Bourdet**, *Die moderne Kosmetik. Sterole und Vitamin*. Vf. bespricht die Bedingungen für eine rationelle Bestrahlung der in Schönheitscremes eingearbeiteten Sterole u. weist auf die Wichtigkeit einer Begrenzung der Bestrahlungsdauer hin. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 13. 167—68. Mai 1935.) ELLMER.



**Herman Goodman**, *Strahlenenergie und die Haut*. Besprechung des Problems der Hautbräunung durch Sonnen- bzw. UV-Strahlen u. der damit verbundenen Gefahren für die Haut. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 30. 82—84. 86. 128—30. 132—33. Mai 1935.) ELLMER.

—, *Höhere Fettalkohole. Ihre Anwendung in kosmetischen Mitteln*. Es wird auf die emulgierende Wrkg. von höhermolekularen Fettalkoholen, besonders *Cetylalkohol* u. ihre Anwendung zur Bereitung von Wasser-in-Öl-Emulsionen hingewiesen. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 6. 129. April 1935.) ELLMER.

**M. G. de Navarre**, *Haarwellpräparate*. Es wird die Herst. von Lotions mit Pflanzenschleimgeh. zum Festlegen der Haare u. ihre Zus. beschrieben. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 30. 73—74. April 1935.) ELLMER.

**H. Stanley Redgrove**, *Färben und Parfümieren von Gesichtspuder*. Angaben für die Praxis. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 30. 131—32. Mai 1935.) ELLMER.

**H. Stanley Redgrove**, *Eine Bemerkung zur Lippenstiftfabrikation*. Der Farbstoff „Bromo Acid“ ist ident. mit der Säurekomponente des Eosins, also bis tetra-bromiertes Fluorescein. In sehr reinem Zustande kann es in Form geeigneter Mischungen verschieden hochbromierter Prodd. unbedenklich zur Lippenstiftfabrikation verwendet werden. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Perfum. Trade J. 6. 123—24. April 1935.) DEGNER.

**Labauue**, *Badesalze*. Es wird die Verwendung von in Würfelform gepreßter wasserfreier Soda empfohlen, der, um das Zusammenbacken zu verhindern, 15—20% Stärkemehl zugesetzt werden. (Rev. Marques Parfum. Savonn. 13. 169—70. Mai 1935.) ELLMER.

**I. Egger**, Budapest, *Hautschutzmittel*, insbesondere gegen kurzwellige Sonnenstrahlen, bestehend aus *Perubalsam* u. *Al-Verbb.* oder deren Additionsverbb. Es genügt ein Geh. an Al von 0,1—2%. (Ung. P. 110 126 vom 10/8. 1933, ausg. 1/6. 1934.) KÖN.

**Alois Gubser-Knoch**, Glarus, Schweiz, *Haarreinigungsmittel*, bestehend aus *laurylsulfonsaurem Na* (3 Teile), *oleylsulfonsaurem Na* (2), W. (180), Lavendelspirit (15). — Für ein pulverförmiges Prod. verwendet man je 10 *cetylsulfonsaures Na* (I), Borax (II) u. Talgseife, für ein Präparat für blondes Haar je 10 I u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 5 Na-Perborat, 20 II. (Schwz. P. 172 509 vom 9/8. 1933, ausg. 16/1. 1935.) ALTPETER.

**Thibaud Gibbs & Co.**, Frankreich, *Zahnreinigungsmittel*. Zu Zahnpasten oder -pulvern werden die natürlichen Silicate mit einer Härte von 2 bis 4 nach MOHS, wie z. B. *Muskovit*, *Paragonit*, *Lepidolith*, *Zinnwaldit*, *Biotit* u. *Phlogopit*, verwendet. Man mischt zu 70 (Teilen) einer Emulsion aus 5 Seife, 10 Glycerin, 54 W., 1 Verdickungsmittel, 30 Silicate fein pulverisiert. Oder 120 einer Mischung aus 7,5 Gelatine, 120 W. u. 210 Glycerin werden mit 36 der genannten Silicate versetzt, zu der noch 7,5 pulverisierte Seife hinzugefügt werden können. Riech- u. Farbstoffe sowie Antiseptica nach Bedarf. (F. P. 779 986 vom 9/1. 1934, ausg. 17/4. 1935.) SCHINDLER.

**Achille Saratti**, Rom, *Zahnpasta*, bestehend aus Na-Perborat, Glycerin,  $\text{CaCO}_3$ , Zucker, Menthol. (It. P. 276 669 vom 19/1. 1929.) ALTPETER.

**M. M. Sorkin**, U. S. S. R., *Herstellung von Zahnpaste*. Ausbildg. des Verf. nach Russ. P. 15 563 dad. gek., daß an Stelle von Mg-Sulfat Na-Sulfat verwendet wird. (Russ. P. 35 753 vom 28/1. 1930, ausg. 30/4. 1934. Zus. zu Russ. P. 15 563; C. 1931. II. 1164.) RICHTER.

**Louis Labaune**, Entre le Champ de Fleurs et le Laboratoire, que sera la Parfumerie de demain ? Paris: Ed. de la Rev. des Marques 1935. (111 S.) 4°.

## XV. Gärungsindustrie.

**H. G. Wood** und **C. H. Werkman**, *Die Verwertung landwirtschaftlicher Nebenprodukte zur Erzeugung von Propionsäure durch Gärung*. Hydrol, Molke, Milch, Melasse, Artischockenknollen, Kartoffeln u. Kornmehl enthalten Kohlenhydrate, die durch *Propionibacterium arabinosum* verwertet werden. Hydrol u. Molke erwiesen sich als die günstigsten Ausgangsmaterialien. Als N-Quellen für die Propionsäurebakterien dienten Kornkleie u. Röstwasser. (J. agric. Res. 49. 1017—24. 1934. Iowa Agricultural Experiment Station, Bacteriology Section.) KOBEL.

**Hermann Fink**, **Richard Lechner** und **Eugen Heinisch** *Über die Futterhefegewinnung in Holzzuckerlösungen*. I. Beschreibung der Dauerzüchtung von *Torula utilis*



unter techn. Bedingungen in *Holzzuckerlsg.*, die als N-Quelle außer dem aus dem Holz stammenden N nur anorgan. N enthielt. Der Eiweißgeh. der Hefe schwankte zwischen 53 u. 59% in der Trockensubstanz. In Form von biosynthet. gebildetem Eiweiß wurden wiedergefunden 88—95%, durchschnittlich 92% vom angewandten Gesamt-N, 91 bis 98%, durchschnittlich 95% vom angewandten anorgan. N. Da nach CLAASSEN 7% der aufgebauten Eiweißstoffe durch den Stoffwechsel der Hefe wieder in die Nährlsg. ausgeschieden werden, ist in den Verss. der Vff. der angewandte N voll ausgenutzt worden; es ist also bei Züchtung von *Torula utilis* in *Holzzuckerwürze* kein N-Überschuß nötig. (Biochem. Z. 278. 23—29. 18/5. 1935. Landwirtschaftlich-Tierärztliche Fakultät der Univ. Berlin u. Inst. für Gärungsgewerbe.) KOBEL.

W. I. Kudrjanzew, *Zur Frage der Ausnutzung von Meeresalgen mit Hilfe von Mikroorganismen*. Es wurde festgestellt, daß die aus den Algen abgesonderten Hefen eine alkohol. Gärung 10%ig. Absude von *Laminaria Japonicae* nicht hervorrufen. Mit *Laminaria Saccharinae* ist die alkohol. Gärung nur schwach. Dieselben Kulturen rufen auch eine schwache Gärung von Monosacchariden, nicht aber von Disacchariden hervor. Eine wesentliche Rolle bei der Zers. der Algen spielen augenscheinlich Bakterienarten, von denen einige eine energ. Vergärung der Algen fördern. (Bull. Far Eastern Branch. Acad. Sci. USSR. [russ.: Westnik dalnewostotchnogo Filiala Akademii Nauk SSSR] 1933. 99—107. Akad. d. Wissenschaften der SSSR.) KLEVER.

H. v. Knorring, *Rostfreier Stahl für Brauereien*. Eig. u. Vorteile der rostfreien Stähle für die Verwendung in Brauereien, z. B. bei Gärbottichen. (Svenska Bryggarefören. Månadsbl. 50. 161—70. Mai 1935.) R. K. MÜLLER.

Heinrich Kreipe, *Über die Beziehungen zwischen Luftzugsgeschwindigkeit Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt der Abgase, Alkoholverarbeitung und Verdunstungsverlusten bei Schützenbachbildnern*. Nach Verss. ist die Luftzugsgeschwindigkeit von großem Einfluß auf die Verdunstung in Essigbildnern. Da die Essigbakterien auch noch bei niedrigen O<sub>2</sub>-Gehh. arbeiten, empfiehlt sich starke Abdrosselung der den Bildnern zuzuführenden Luftmenge unter Einhaltung guter Abdichtung u. Kontrolle der Abgase auf CO<sub>2</sub>- u. O<sub>2</sub>-Geh. Der O<sub>2</sub>-Geh. kann unbedenklich auf 15—12% herabgedrosselt werden. Der dann eintretende erhöhte CO<sub>2</sub>-Geh. erklärt sich durch Anreicherung in der geringeren Luftmenge. (Dtsch. Essigind. 39. 189—91. 14/6. 1935. Berlin, Institut für Gärungsgewerbe.) GROSZfeld.

J. Coulouma, *Die Moste des trockenen und warmen Jahres 1934 in Biterrois und in dem Gebiet Saint-Ponaise*. Analysenergebnisse, über Einzelheiten vgl. Original. (Ann. Falsificat. Fraudes 28. 224—29. April 1935.) GROSZfeld.

Franz Schönfeld, *Handbuch der Brauerei und Mälzerei*. Bd. 3. Berlin: Parey 1935. gr. 8°.

= Pareys Bücherei f. chem. Technologie. Bd. 9.

3. Das Brauen. (XIII, 287 S.) Lw. M. 15.60.

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

Eric Voelcker, *Die Arbeit des öffentlichen Chemikers*. Bericht aus der Praxis (Milchunters., Gewürze, Vitaminnachweis, Anwendung von UV-Licht). (Chem. Age 31. 588—89. 29/12. 1934.) GROSZfeld.

A. Heiling und L. Scupin, *Die Wirkung von Ozon auf das Pilz- und Bakterienwachstum in Obst- und Gemüsekühlräumen; ein Beitrag zur Ozonfrage*. Durch Begasung von Kühlräumen mit O<sub>3</sub> wird der Geh. der Luft an keimfähigen Pilzspuren deutlich herabgesetzt, dagegen war ein deutlicher Einfluß auf Bakterien nicht feststellbar. *Cladosporium herbarum* ist gegen O<sub>3</sub> weniger empfindlich als *Penicillium glaucum*, dessen Wachstumsintensität in einigen Fällen um 60% vermindert wurde. Die hemmende Wrkg. von O<sub>3</sub> wird mit zunehmender Ungunst der übrigen Wachstumsbedingungen kleiner, bei —1° war eine deutliche O<sub>3</sub>-Wrkg. nicht immer festzustellen. Die Wachstumshemmung durch Erniedrigung der Temp. von +1° auf —1° war größer als die durch Begasung mit O<sub>3</sub>. Bei fortgesetzter Begasung mit O<sub>3</sub> scheint allmähliche Gewöhnung des *P. glaucum* daran einzutreten. Bei höherer Temp. äußert sich die O<sub>3</sub>-Wrkg. vor allem in deutlicher Hemmung der Sporenbdg., nicht unbedingt in Wachstumsverzögerung. Nach Beendigung der Ozonisierung setzt die gehemmte Sporenbdg. wieder ein. Die Keimfähigkeit der Sporen von ozonisierten Kulturen ist nicht herabgesetzt. Eine völlige Unterbindung des Wachstums sowie absol. Keimfreiheit der Luft ließ sich bei den gewählten Bedingungen nicht erreichen. Die Ergebnisse



bestätigen die prakt. Erfahrungen mit der Ozonisierung von Kühlräumen. Um wirksam zu sein, muß sie fortlaufend u. nicht nur einmalig erfolgen. (Z. ges. Kälte-Ind. 42. 110—16. 2/6. 1935.) GROSZfeld.

**Karl Buding**, *Flaschenschwefelung*. Die bei der Flaschenentkeimung mit wss. SO<sub>2</sub> zurückbleibenden Mengen davon richten sich nach Flaschenform u. Austropfzeit. In cem Lsg. wurden beim Austropfen zurückgehalten nach 1 Sek. 3,5—7,7, nach 10 Sek. 1,4—2,9, nach 1 Min. 1,0—1,8, nach 5 Min. 0,5—1,3, nach 15 Min. 0,3—1,1 cem. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 22. 395—96. 20/6. 1935.) GROSZfeld.

**J. Strachan** und **W. L. Davies**, *Pflanzenpergament und Einwickelmateriel für Nahrungsmittel*. Bei der Einw. auf Fett (Autoxydation) erwies sich pflanzliches Pergament trotz höherem Geh. an Schwermetallen als ebenso harmlos wie Holzzellstoff, Glaswolle u. Baumwolle. Zur Verhinderung der schädlichen Lichtdurchlässigkeit durch Cellophan ist Tiefe der Farbe wichtiger als Farbton. Dünnes hartes Neutralpergament hält nach Vers. an Fett die wirksamen Strahlen völlig zurück, nicht weißes durchscheinendes Papier u. Wachspapier. Behälter aus grünem Glas schützen das Frucht-aroma. Zum Schutze gegen W.-Verlust eignet sich Cellophan mit einseitigem Lack-überzug. Pflanzenpergament u. fettgedichtetes Papier lassen durch Diffusion W. durch. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 973—75. 16/11. 1934.) GROSZfeld.

**Kurt Seidel**, *Wie schützt man Vorräte an Getreide und Getreideprodukten gegen chemische Kampfstoffe und wie werden beschädigte Vorräte behandelt?* Abdecken von Getreidehaufen mit möglichst geringer Oberfläche mit Tüchern, die mit Torf u. Kieselerde bestreut sind, ist die beste Vorbeugung gegen die Einw. von Giftgasen. Nachträgliches intensives Lüften u. Waschen mit verd. Chlorkalklg. entfernt zum Teil die chem. Kampfstoffe. (Mühle 72. 459—60. 12/4. 1935.) HAEVECKER.

**Ernst Berliner**, *Über die Backverbesserung deutschen Weizens durch den Vorbereiter*. Guter, kräftiger Weizen ist im Vorbereiter kaum verbesserungsfähig, um so mehr schwacher Weizen. Schwacher, weicher u. dehnbarer Kleber kann im Vorbereiter fast stets erheblich verbessert werden, kräftiger, kurzer Kleber wird im Vorbereiter im günstigsten Falle nicht schlechter. Schwacher Trieb kann im Vorbereiter niemals gestärkt, hingegen starker Trieb geschwächt werden. Die Furcht vor der proteolyt. Abbaufahr des Klebers im Vorbereiter ist übertrieben. Es liegen keinerlei Beweise vor, daß man unter bestimmten Temp.-Verhältnissen die eiweißabbauenden Enzyme inaktivieren u. zugleich die diastat. vermehren kann. Eine Stärkung der diastat. Fermente tritt nicht einmal bei mehrtägigem Abstehen — geschweige denn im Vorbereiter — ein, solange der Weizen nicht weit über 25% Feuchtigkeit enthält. (Mühle 72. Nr. 25. Mühlenlabor. 5. 81—82. 21/6. 1935. Darmstadt, Forschungsinst. f. Getreidechemie.) HAEVECKER.

**F. Visser't Hooft** und **F. J. G. De Leeuw**, *Das Vorkommen von Acetylmethylcarbinol im Brot und seine Beziehung zum Brotaroma*. Vff. bestimmten den Geh. an Acetylmethylcarbinol im Brot durch Oxydation mittels Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in schwefelsaurer Lsg. zu Diacetyl u. Best. des Diacetyls nach der Dest. als Nickel Nichtdimethylglyoxim. Von allen im Brotteig vorhandenen Bestandteilen enthalten nur Hefe u. Butter geringe Spuren 2,3-Butylenglykol, Acetylmethylcarbinol oder Diacetyl. Acetylmethylcarbinol wird während der Hefeteiggärung als Nebenprod. der alkoh. Gärung gebildet. Unter gewissen Bedingungen geht der aus den ersten Gärstadien stammende Geh. an Acetylmethylcarbinol durch Red. zu 2,3-Butylenglykol wieder zurück. Das geruchlose Acetylmethylcarbinol wird leicht zu dem charakterist. riechenden Diacetyl oxydiert, welches einen wesentlichen Bestandteil des Brotaromas bildet. Die Bldg. von Acetylmethylcarbinol kann durch Kondensation von 2 Mol intermediär gebildeten Acetaldehyds,  $2 \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ , erklärt werden, wenn genügend andere H-Acceptoren vorhanden sind an Stelle des Acetaldehyds. Der Geh. an Acetylmethylcarbinol steigt mit hoher Zuckerkonz., bei Zusatz von Diastasepräparaten, niedriger Gärtemp., kurzer Gärzeit, Ggw. von H-Acceptoren oder Oxydationsmitteln u. Sauerstoff u. bei Auswahl besonderer Hefesorten. (Cereal Chem. 12. 213—29. Mai 1935. Buffalo, New York, Lucidol Corp. Research Laboratory.) HAEVECKER.

**W. V. Cruess**, *Springen von Kirschen in Salzwasser*. Die Beobachtung, daß bei der Sulfitkonservierung von Marashinokirschen Zusatz von Ca(OH)<sub>2</sub> Aufspringen verhütet, beruht auf Erhöhung des pH dabei. Bei pH-Best. nach 6 Monaten wurde bei pH unter 3,3, niemals über 3,5, Aufspringen beobachtet. Bei frischer Lsg. liegt der krit. pH-Wert zwischen 2,25—3,0 für CaSO<sub>3</sub> + Säure. Zusatz von etwas Alaun verbessert die Textur etwas. Ca erhöht die Festigkeit der Kirschen wie bei Feigen, Pfir-



sichen, Oliven u. Gemüse, wahrscheinlich durch Rk. mit den Pektinstoffen. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 14. 271—72. Mai 1935. Univ. of California.) GROSZFELD.

\* **N. B. Iwanowa und N. E. Dukler**, *Über den Vitamin-B<sub>1</sub>-Gehalt der Weintrauben*. Verss. an Tauben zeigten, daß in den untersuchten Weintraubensorten keine nennenswerten Vitamin-B<sub>1</sub>-Mengen enthalten sind. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 3. Nr. 4. 99—101. 1934. Odessa, Allukrain. Forsch.-Inst. für Volksernähr.) KLEVER.

**N. V. Sabouroff und M. I. Kalebin**, *Die Wirkung von schwefliger Säure auf Apfelpülppektin*. SO<sub>2</sub> bis zu 0,20% bewirkt keine merkliche Zunahme des l. Pektin-geh. von Apfelpülppe beim Aufbewahren, höhere Konz. eine gewisse Zunahme. Allgemein wurde bei der Aufbewahrung in der Frühstufe ein Ansteigen des l. Pektins bis zu 30—50% des Gesamtpektins gefunden, dann nicht mehr. Offenbar wird ein Teil des Protopektins schnell, ein anderer dann weniger leicht hydrolysiert. Der Methoxylgeh. des l. Pektins zeigt bei SO<sub>2</sub>-Konz. von 0,20 u. 0,25% eine unbedeutende (etwa 0,3%) Abnahme. Bei der Aufbewahrung abgespaltenes Apfelpektin zeigt ein ziemlich gutes Geliervermögen. Dieses hatte bei den Proben mit 0,2% SO<sub>2</sub> u. darüber etwas abgenommen, blieb aber noch sehr hoch bei 0,25 u. 0,30%. Nach den Verss. übt SO<sub>2</sub> keinen spezif. Einfluß auf Apfelpektin aus, die beobachteten Änderungen bei hoher SO<sub>2</sub>-Konz. sind eher durch die höhere [H<sup>+</sup>] zu erklären. Das nach Hydrolyse des Protopektins schließlich hinterbleibende Pektin besaß bedeutend weniger Geliernkraft als das l. Pektin von Äpfeln, das die gleiche Zeitdauer u. unter denselben Bedingungen aufbewahrt war. Das leicht spaltbare Protopektin stellt also den Teil mit dem größten Geliervermögen dar. Fällung des Pektins aus der Lsg. mit A. bedingt bedeutende Abnahme der Geliernkraft. Um enzymat. Abbau von Protopektin zu verhindern, ist Vorerhitzen des mit SO<sub>2</sub> zu konservierenden Rohstoffes mit SO<sub>2</sub>, aber nicht zu lange, nötig. Die SO<sub>2</sub>-Mengen bei der Konservierung sind ziemlich genau festzulegen, weil größere Konz. das Geliervermögen vermindern. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 14. 275—77. 280. 283. Mai 1935. Moskau, Institute of Scientific Research, Canning, Fruit Vegetable Products.) GROSZFELD.

**I. A. Gould und P. S. Lucas**, *Eine Untersuchung der Faktoren, die die Abscheidung von Molke in Eiskrememischungen mit pflanzlichen Stabilisierungsmitteln beeinflussen*. Molkenabscheidung (Ma.) wurde in Proben mit nur 0,1% pflanzlichem Stabilisierungsmittel (St.) 96 Stdn. nach Aufbewahrung bei 42—46° F beobachtet, mit 0,3—0,5% betrug die Ma. nach 4 Tagen nahezu 50%. Höhere Temp. für die Pasteurisierung verursachten weniger Ma., so nach 96 Stdn. 145° 26%, 175° F 4,7% Trocknung des gepulverten St. bei 100° C unter 20 Zoll Vakuum, 1 Stde. beeinflusste nicht seine Eig., Ma. zu verursachen. Erhitzen einer wss. Suspension, des St. auf 205° F 2 Stdn., verzögerte u. verringerte die Ma., wenn auch nicht im erwarteten Maße. Die größte Verminderung in der Ma. wurde erhalten, wenn das verwendete Milchprod. vor Einrühren des St. 1 Stde. auf 145° F erhitzt wurde; die Ma. war dann nach 72 Stdn. vernachlässigbar, nach 96 Stdn. noch unter 1%. Der Geh. an Serumtrockenmasse in der Eiskrememischung hatte keine Wrkg. auf die Ma. Mischung mit niedrigem Fettgeh. schien die Ma. mehr als solche mit 12 oder 14% Fett zu begünstigen. Unvollständige Kühlung der Mischung hatte keinen Einfluß auf die Ma., wenn die Mischung nach Pasteurisierung auf etwa 65° abgekühlt war. Hiernach scheint der wichtigste Faktor bei der Ma. in der Milch, nicht im St. zu liegen. Dieser Faktor ist wenigstens teilweise hitzebeständig. Die Ausschließung der Ma. im Betriebe erscheint nicht möglich. (J. Dairy Sci. 18. 307—15. Mai 1935. East Lansing, Michigan State College.) GROSZFELD.

**E. Brouwer und A. M. Frens**, *Einfache graphische Hilfsmittel bei der praktischen Viehfütterung. I. Fütterungsnormen für Milchvieh in der Form von Nomogrammen*. Auf Grund der Fütterungsnormen von LARS FREDERIKSEN werden 2 Nomogramme angegeben, mit deren Hilfe der Bedarf einer Milchkuh an Stärkewert, verdaulichem Rohprotein bzw. Reinprotein ohne weiteres ablesbar ist, wenn Lebendgewicht, Milchproduktion u. Fettgeh. der Milch bekannt sind. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 7. 226—33. Juli 1935. Hoorn, Reichslandwirtschaftl. Vers.-Station.) SCHWAIBOLD.

**Forrest Grayson**, *Geprüfte Reinigungsmittel für Milchanlagen*. Bericht über Verss., relative Kosten u. Wrkg. von Alkalireinigungsmitteln. Über Einzelheiten (Tabelle) vgl. Original. (Food Ind. 7. 231—32. Mai 1935. Detroit, Mich. Ebling Creamery Co.) GROSZFELD.



**Fr. Link**, *Trockeneis in der Milchwirtschaft*. Besprechung der Vorteile von Trockeneis zur Kühlung u. Kühlhaltung von Milch. (Z. Eis- u. Kälte-Ind. 28. Nr. 5. 3—4. Mai 1935. Ludwigshafen.) GROSZFELD.

**R. H. Lush**, *Fünfjahresergebnisse über monatliches Abmähen von Wiesen*. Die Wiesenerträge waren im April u. August höher als in anderen Monaten des Jahres. Februargras enthielt in der Trockenmasse nahezu doppelt soviel Rohprotein (21,34%) wie im September (11,64%). Ca u. bis zum gewissen Grade P sanken vom Frühjahr zum Spätsommer. Trockenmasse u. Rohfaser stiegen mit Zunahme der Jahreszeit, die andern Bestandteile blieben ziemlich gleich. Grasproben der gleichen Wachstumsperiode waren ganz ähnlich in der Zus., unabhängig von Pflanzenart (species oder genera) oder Düngung. Als weitere Faktoren beeinflussen Regenverteilung, Höchst- u. Niedrigstemp., Bewölkung die Wachstumsgeschwindigkeit u. damit Zus. u. Ertrag der Wiesenvegetation. (J. Dairy Sci. 18. 295—99. Mai 1935. Baton Rouge, Louisiana Agricultural Experiment Station.) GROSZFELD.

**H. Bünger, J. Schultz, E. Fißner und H. Finzenhagen**, *Verdaulichkeit und Futterwert von Markstammkohl*. In einem Ausnutzungsvers. am Hammel wurde die Verdaulichkeit des Markstammkohls (organ. M., Roh- u. Reineiweiß, Amide, Fett, Rohfaser, N-freie Extraktstoffe, Stärkewert) festgestellt u. mit dem Ergebnis der chem. Unters. in Vergleich gesetzt. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernähr. 7. 275—77. Juli 1935. Kiel, Vers.- u. Forschungsanstalt f. Milchwirtschaft.) SCHWAIBOLD.

**H. Bünger, J. Schultz, H. Augustin und H. Finzenhagen**, *Verdaulichkeit und Futterwert von Wickgemengeheu aus sogenanntem Landsberger Gemenge*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. an diesem Prod. wurden in gleicher Weise wie in vorst. ref. Arbeit durchgeführt u. die Ergebnisse tabellar. zusammengestellt. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernähr. 7. 278—80. Juli 1935.) SCHWAIBOLD.

**W. Kirsch und H. Jantzon**, *Vergleichende Untersuchungen über die Erträge an Roh- und verdaulichen Nährstoffen bei Rüben, Mais, Sonnenblumen und Markstammkohl*. (Vgl. C. 1934. II. 1048 u. nachst. Ref.) Ergebnisse des 5. Vers.-Jahres: an erster Stelle stehen die Futterrüben; durch sachgemäße Ernte u. Einsäuerung der Rübenblätter können diese Erträge noch erheblich verbessert werden. Dann folgt Markstammkohl, der im Eiweißertrag den Rüben mit Blättern gleichkommt. Mit großem Abstand folgen Mais u. Sonnenblumen. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernähr. 7. 205—10. Juli 1935. Königsberg, Univ., Tierzuchtinst.) SCHWAIBOLD.

**W. Kirsch und H. Jantzon**, *Ergebnisse fünfjähriger Untersuchungen über die Erträge an Roh- und verdaulichen Nährstoffen bei Rüben, Rübenblättern, Mais, Sonnenblumen und Markstammkohl*. (Vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassung der Ergebnisse aus diesen Prodd. an grüner M., Trockensubstanz, verdaulichem Roheiweiß u. Stärkewert, frisch bzw. eingesäuert. Rüben stehen immer an erster Stelle, besonders im Stärkewertertrag. Im Roheiweißertrag stellte sich Markstammkohl am günstigsten, der auch besonders auf Grund seiner günstigen Wrkg. auf den Fettgeh. der Kuhmilch für Anbau in Frage kommt. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernähr. 7. 211—25. Juli 1935.) SCHWAIBOLD.

**A. G. Kobljanski**, *Die Kupferfällung durch Zink als schnelles Verfahren der Kupferbestimmung in Nahrungsmitteln*. In verd.  $\text{CuSO}_4$ -Lsgg. (0,0001—0,000 01-n.) sinkt nach kurzem Schütteln mit Zn-Staub der Cu-Geh. bis zu 0,003 mg/Liter. Die Ggw. von Alkalisalzen in einer im Vergleich zum Cu 1000-fachen Konz. hat wenig Einfluß auf die Fällung des Cu; im Durchschnitt werden 95% des Cu ausgeschieden. Werden der  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. Säuren zugesetzt, so geht die Verdrängung des Cu durch Zn nicht zu Ende u. je nach der Säure werden nur 60—80% des Cu ausgeschieden. Organ. Stoffe reagieren verschieden; Glycerin, Kohlehydrate beeinflussen nur wenig die Verdrängung des Cu durch Zn, Albumin u. Casein binden das Cu so stark, daß die Fällung des Cu bis auf 0% herabsinkt. Ebenso bildet Seignettesalz ein durch Zn nur schwer zu zerstörendes Komplexsalz. Zusatz geringer Mengen HCl paralyisiert die Wrkg. dieser Stoffe, die Menge des ausgefällten Cu steigt bis auf 60%. Die Cu-Best. erfolgte stets nach SPACU. Die Verss. beweisen, daß man mittels Zn aus der HCl-haltigen Lsg. das Cu selbst dann ausscheiden kann, wenn nur 1—2 mg Cu/Liter enthalten sind. Prakt. geht bei Zusatz von HCl das gesamte Cu in Lsg., wie Verss. mit Milch u. anderen Nährmitteln bewiesen haben. Die Methode eignet sich zur annähernden Cu-Best. in



Nährmitteln. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1081—84. 1934.) SCHÖNFELD.

**Ernst Berliner**, *Über die Zuverlässigkeit der Schrotkloberquellprüfung. Ergebnisse einer Blinduntersuchung.* Bericht über Sortenunterss. (Mühle 72. Nr. 22. Mühlenlabor. 5. 65—66. 31/5. 1935. Forsch.-Inst. für Getreidechemie, Darmstadt.) HAEV.

**G. A. Shuey**, *Eine modifizierte Methode zur Entfernung von Zusätzen aus Phosphatmehlen und selbsttreibenden Mehlen zur Bestimmung des Aschegehaltes des ursprünglichen Mehles.* Die im Mehl vorhandenen mineral. Zusätze werden durch Ausschütteln mit  $\text{CCl}_4$  u. Zentrifugieren entfernt. Nach dem Eindampfen u. Trocknen des  $\text{CCl}_4$ -Sedimentes wird im Mehl die Asche wie üblich bestimmt. (Cereal Chem. 12. 289—94. Mai 1935. Knoxville, Tennessee, Agricultural Experiment-Stat.) HAEVECKER.

**W. H. Cook, J. W. Hopkins und W. F. Geddes**, *Schnellwasserbestimmung im Korn.* Inhaltlich ident. mit den C. 1935. I. 644 u. II. 1276 referierten Arbeiten. (Cereal Chem. 12. 230—44. Mai 1935.) HAEVECKER.

**I. Vladescu und I. Zaporojanu**, *Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes im Tabak.* Vergleichende Bestst. des Wassergeh. in Tabaken mit geringem, besonders hohem u. n. Feuchtigkeitsgeh. nach verschiedenen Verff. ergaben, daß zur Ermittlung des Wassergeh. des Tabaks die beiden folgenden Methoden am meisten zu empfehlen sind: a) 2- bis 3-std. Trocknen im elektr. Trockenschrank bei  $95^\circ$ , b) Dest. mit Toluol oder Bzl. Die bei Trocknung im elektr. Trockenschrank gefundenen  $\%$ -Zahlen für den Wassergeh. stiegen mit der Erhitzungstemp. u. -dauer. Dieses Ansteigen war gering bei Tempp. zwischen  $90$  u.  $100^\circ$ , stark bei Tempp. über  $100^\circ$ , selbst bei einer Erhitzungsdauer von nur 1 Stde. Im Wasserdampftrockenschrank wurden stets zu niedrige W.-Werte gefunden. Der „Rapid“-App. eignet sich zur Wasserbest. im Tabak nicht, da bei  $190^\circ$  mit dem W. Öl weggeht. Bei 30-minütiger Trocknung im elektr. Trockenschrank bei  $110^\circ$  heben sich die Fehler gerade auf (wenigstens bei einem Wassergeh. von  $10$ — $18\%$ ), so daß etwa die gleichen Werte erhalten werden wie bei 3-std. Trocknen bei  $95^\circ$ . (Bul. cultivări fermentări Tutunului. 24. 67—86. Jan./März 1935. [Orig.: rumän.; Ausz.: franz.]) KOBEL.

**A. C. Fay**, *Der Formaldehydnachweis in Milch durch die Methylenblaureduktionsprobe.* Zusatz wirksamer Mengen Formaldehyd verkürzt die Reduktionszeit, besonders wenn die Probe bald nach dem Zusatz ausgeführt wird. Eine Probe Trinkmilch mit Reduktionszeit unter 1 Stde. ist eines Geh. an Formaldehyd verdächtig, besonders wenn Haltbarkeit u. Bakterienzahl nicht dafür sprechen. Formaldehydzusatz in Konz. über 1:15 000 wird vom Verbraucher bemerkt, unter 1:25 000 erfüllt nicht mehr den gewünschten Zweck. (J. Dairy Sci. 18. 327—31. Mai 1935. Manhattan, Kansas Agricultural Experiment Station.) GROSZFIELD.

**J. Lyons und M. O'Shea**, *Der Einfluß der Lactationsstufe auf Fettbestimmungen nach der Gerbermethode.* Mit zunehmender Lactation erhält man bei dreimaligem Abschleudern oder nach GOTTLEB-ROESE ansteigend um  $0,005$ — $0,096\%$  höhere Fettwerte als nach einmaligem Schleudern. Ursache ist die Zunahme des Geh. an sehr kleinen Fettkügelchen von  $0$ — $2$  u.  $2$ — $4 \mu$  von  $0,21$  bzw.  $13,50$  auf  $1,46$  bzw.  $42,62\%$  nach 49 Lactationswochen. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. [N. S.] 21. 123—31. 1934. Cork, Univ. Coll.) GROSZFIELD.

**Raimund Nesen und Fritz Hinke**, *Der klinisch-chemische Nachweis von Verschiebungen im Stickstoffverhältnis in der Kuhmilch.* Mit dem Albuminometer von AUFRECHT wird durch Fällung mit Phosphorwolframsäure der Geh. an Gesamt- u. an seruml. Eiweiß in Milch genügend genau festgestellt u. das letztere in  $\%$  des ersteren ausgedrückt. Aus den Zahlen (Tabellen im Original) lassen sich patholog. Viertel u. in gewissen Fällen auch patholog. Einzelmilche herausfinden. Wie es scheint, gelingt auch Feststellung solcher Proben kranker Milch, die nach bisherigen chem. Methoden noch als n. galten. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 45. 342—48. 15/6. 1935. Tetschen-Liebwerd, Prager Deutsche Techn. Hochschule.) GROSZFIELD.

**J. J. Ryan und G. T. Pyne**, *Untersuchungen über die Milchkryoskopie.* Der Ausdruck ( $R_s - R_w$ ) +  $36,6 C$  +  $32,0 P$  für  $R_s$  = Refraktion des Milchserums,  $R_w$  des W.,  $C$  = g NaCl,  $P$  = l.  $\text{P}_2\text{O}_5$  in 100 g W. (Ableitung im Original) ist annähernd proportional dem Gefrierpunkt u. stellt eine verbesserte Molekularkonstante für alle frischen Milchproben dar. Zur Best. von Refraktion, Cl u. Phosphat eignet sich besonders das  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Serum. Die genannte Konstante lag für 40 Proben Einzelmilch zwischen  $32,32$ — $34,33$  (Mischmilch  $32,64$ — $33,84$ ), Mittelwert  $33,19$  ( $33,01$ ). Für den Nachweis einer Wässerung ist sie besonders geeignet. Ihre Best. ist bei bereits vor-



liegenden Refraktionswerten bequemer als die des Gefrierpunktes. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. [N. S.] 21. 113—22. 1934. Cork, Univ. College.) GROSZFELD.

**Ladislav Klinc**, *Nachweis und Bestimmung der Buttersäure in Silofutter*. Eine neue Methode (event. mikrojodometr.) zur Best. der Buttersäure in Silofutter wird beschrieben. Verschiedene Prodd. enthielten danach wechselnde Mengen dieser Säure. Nach VIRTANEN bereitete Futter enthielten im Mittel etwa 0,005%. Es handelte sich um n-Buttersäure oder um Isobuttersäure oder Gemischen aus diesen. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. 7. 281—89. Juli 1935. Paris, Inst. Nat. Agronomique.) SCHWAIBOLD.

**Otto Stiner**, Bern, Schweiz, *Halbarmachung fetthaltiger Pflanzenteile*, z. B. Getreidekeime, dad. gek., daß man die Pflanzenteile mit verd. Säuren, wie Citronen-, Wein- oder Essigsäure behandelt u. dann rasch bei 80—100° trocknet. Ein Zusatz von 5—10° so behandelter Keimlinge erhöht die Haltbarkeit u. Backfähigkeit von Mehl. (Schwz. P. 174 076 vom 23/8. 1933, ausg. 16/3. 1935.) VIELWERTH.

**Emil Löscher**, Bad-Tatzmannsdorf, Burgenland, Österr., *Gebäck mit Zusatz von Heilquellenwasser*. Zur Teigbereitung verwendet man reichlich CO<sub>2</sub>-haltiges Heilquellenwasser, z. B. erdig-alkal. Sauerlinge. Dadurch wird die Beimengung anderer Treibmittel ganz oder größtenteils entbehrlich. (Oe. P. 141 689 vom 11/8. 1933, ausg. 10/5. 1935.) VIELWERTH.

**B. Ch. Dogadkin und D. M. Pewsner**, U. S. S. R., *Herstellung von Dichtungsmassen für Konserven*. Die gemäß Russ. P. 29 973; C. 1934. I. 779 hergestellten Kautschukdispersionen werden mit Füllmitteln u. Albumin o. dgl. oder mit natürlichem Latex oder mit durch Verdrängung der Lösungsm. erhaltenen wss. Kautschukemulsionen vermischt. (Russ. P. 36 988 vom 31/5. 1932, ausg. 30/6. 1934.) RICHTER.

**Filippo Bottazzi**, Il latte. Composizione chimica, valore nutritivo, consumo del latte durante le varie età dell'uomo. Roma: Ars nova 1934. (63 S.) 8°. L. 5.—.

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

**G. A. Wieseahn**, *Neue Erkenntnisse über Ranzigkeit*. (I. vgl. C. 1935. II. 1277.) Besprechung der Hemmung der Ranzigkeit durch antioxygene Mittel u. ihrer Beschleunigung durch Luft, Wärme, Licht, Metalle u. gewisse Verpackungsarten. (Food Ind. 7. 275—76. Juni 1935. Chicago, Ill.) GROSZFELD.

**A. Laptew und J. Ersjutowa**, *Die Anwendung von aktivierten Kohlen als Ersatz für Bleicherden*. Eine aus Zucker bereitete Aktivkohle zeigte bei Sonnenblumen-, Leinöl u. Hartfett größere Bleichwrkg. als Bleicherden. Eine gasaktivierte Kohle war wenig wirksam. Beste Bleichergebnisse bei Anwendung eines Gemisches von Bleicherden mit 0,25—0,5% A-Kohle. A-Kohlen halten nach Bleichung viel mehr (etwa doppelt so viel) Öl zurück als Bleicherden. Mittels 0,5% A-Kohle gelang es, aus raffiniertem Öl die Seifenreste gänzlich zu entfernen; an Tonsil waren hierzu 2% notwendig. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 11. 18—21. Nov. 1934.) SCHÖNFELD.

**E. Fonrobert und F. Wachholtz**, *Über die Vorgänge bei der Polymerisation von Holzöl für sich und in Mischung mit Leinöl. Thermische Messungen*. Therm. Messungen an Holzöl u. Holzöl-Leinölgemischen. 200 ccm-Becherglas wurde mit 170 g Öl beschickt, dann in zylinderförmige deckellose Pappschachtel gestellt u. darauf Tauchsieder, mechan. Rührer u. zwei 360°-Thermometer in das Öl eingeführt. Folgende Ergebnisse: Die bei der Wärmepolymerisation des Holzöles pro Minute abgegebene Wärmemenge ist um so größer, je höher die Temp. ist (höchste Meßtemp. 320°). Das Gelatinieren des Holzöles ist die durch Erstarren gekennzeichnete Fortsetzung des Polymerisations- u. Umesterungsprozesses. Der Polymerisationsprozeß verläuft nicht bimolekular, sondern annähernd monomolekular. Beim gemeinsamen Erwärmen von Holzöl u. Leinöl beteiligt sich das Leinöl an der Polymerisation des Holzöles u. zwar um so mehr, je höher die Temp. u. je kleiner der Holzölgeh. ist (wahrscheinlich Bldg. von Mischpolymerisaten). (Farben-Ztg. 40. 477—79. 505—07. 533—35. 560—62. 586—87. 8/6. 1935.) SCHEIFELE.

**I. Kolpakow**, *Änderung der Acidität und der Jodzahl von Sonnenblumensamenöl*. Während des Wärmens der Sonnenblumensaat in den Pfannen erleiden die Ölkenn-



zahlen folgende Änderungen: Die Acidität nimmt ab, z. B. von 22,14 im zerkleinerten Rohgut auf 13,10 in der obersten Pfanne u. etwa 10 in den folgenden Pfannen oder beim Abfluß aus den Pressen, — im allgemeinen betrug die Aciditätsabnahme 5,1 bis 12,0. Die JZ. des Öles aus den Pressen ist um 7,7—10,4 höher als die JZ. im Rohgut. Eine Polymerisation kann demnach beim Wärmen der Saat nicht stattfinden. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 11. 32—34. Nov. 1934.)

SCHÖNFELD.

**A. M. Chomutow**, *Die Polymerisation des Perillaöls*. Ein Perillaöl der D. 0,9324, SZ. 13,2, VZ. 196,7, JZ. 201,7,  $n_D = 1,4740$  hatte nach Entsäuern mit NaOH die JZ. 203,2, D. 0,9378,  $n_D = 1,4745$ , VZ. 197,2; die Viscosität blieb unverändert. Die Viscosität nimmt bei Erhitzen des unraffinierten Öles (auf 260—280°) schneller zu als bei Polymerisation des raffinierten Prod. Wirksamer ist die Polymerisation im geschlossenen Gefäß als bei Luftzutritt. Bei period. Erhitzung (wiederholtes Erhitzen auf 300° u. Abkühlen) nimmt die Viscosität des Öles schneller zu als bei kontinuierlichem Erhitzen. Von Sikkativen war Co am wirksamsten. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 960—66. 1934.)

SCHÖNFELD.

**E. H. Farmer und E. Sunderland**, *Ungesättigte Säuren von natürlichen Ölen*. 2. *Die stark ungesättigte Säure der Kerne von Parinarium laurinum*. (I. vgl. C. 1935. I. 3491.) Verseifung des ca. 44% der Kerne von Parinarium laurinum ausmachenden, durch PAe.-Extraktion erhaltenen butterähnlichen Fetts mit alkoh. KOH ergibt ein Gemisch von festen u. fl. Säuren, aus dem durch Krystallisation aus PAe. die *Tetraensäure*  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot [CH:CH]_4 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ , Krystalle, F. 83,5°, erhalten werden kann. Sie oxydiert sich bei Zimmertemp. durch den Luft-O<sub>2</sub> rasch zu einer amorphen M. Red. in Ggw. von Pt führt unter Aufnahme von 4 Mol H<sub>2</sub> zu Stearinsäure; Oxydation mit verd. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. zu etwas weniger als 1 Mol Azelain- u. Propionsäure u. zu Oxalsäure. (J. chem. Soc. London 1935. 759—61. Juni.)

BEHRLE.

**W. B. Brown und E. H. Farmer**, *Ungesättigte Säuren von natürlichen Ölen*. 3. *Die stark ungesättigte Säure der Kerne von Parinarium macrophyllum*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die ungesätt. Säure des Öls der Nüsse des trop. afrikan. Baumes Parinarium macrophyllum, die STEGER u. VAN LOON (C. 1934. II. 158) für ein *Isomeres der Eläostearinsäure* hielten, wird als  $\alpha$ -*Eläostearinsäure*, F. 45,5—46,5°, Additionsprod. mit Maleinsäure, F. 62°, erkannt. VAN LOON hatte seine Verss. wahrscheinlich mit der durch Isomerisation bei Belichtung entstehenden  $\beta$ -Form des Glycerids u. der Säure durchgeführt. (J. chem. Soc. London 1935. 761—63. Juni. London SW 7, Imp. Coll.)

BEHRLE.

**Hans Nitschke**, *Etwas über Seife aus Zentralamerika*. Beschreibung des in Zentralamerika üblichen Verf. zur Herst. von Grundseife. (Seifensieder-Ztg. 62. 404—05. 15/5. 1935.)

NEU.

**Paul I. Smith**, *Aluminiumseifen*. Durch Einarbeiten von Aluminiumpulver in den Seifenkörper werden sog. „Schwimmseifen“ erhalten, die infolge des durch die Einw. des freien Alkalis der Seife auf das Aluminium entwickelten u. im Seifenkörper eingeschlossenen Wasserstoffs leichter sind als W. Die starke Neigung solcher Seifen zum Ranzigwerden ist vermutlich häufig auf einen Geh. des Aluminiums an Kupfer zurückzuführen. Die katalyt. Wrkg. von reinem Aluminium in Seifen ist noch nicht geklärt. — Zur Bereitung der aluminiumhaltigen „Schwimmseifen“ muß reinstes Metall verwendet werden. — Einzelheiten der Darst. werden angegeben u. die Einarbeitung von Antioxydantien wird empfohlen. Bei der Parfümierung muß die Verwendung von Oxydationsbeschleunigern wie aromat. Aldehyden u. Ketonen vermieden werden. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 30. 87. April 1935.)

ELLMER.

—, *Tranhhartfette für pilierte 80%ige Seifenflocken*. An Stelle von Rindertalg für Seifenflocken wird zur Verarbeitung gehärteter Tran (F. 34—35°) vorgeschlagen sowie Vorschrift u. Siedeweise angegeben. Ausschleifen u. Abrichten solcher Seifen müssen vorsichtig durchgeführt werden. Der Geh. an Salz soll höchstens 0,5% u. an freiem NaOH 0,08% betragen. (Seifensieder-Ztg. 62. 464—65. 5/6. 1935.)

NEU.

**Ralph Hart**, *Bestimmung der wirksamen Bestandteile und des Gesamtfettes in sulfonierten und sulfatierten Ölen*. (Vgl. C. 1935. I. 979. 1468.) Die Best. des Gesamtfettes in sulfonierten Ölen nach der WZÖFF-Methode u. nach HERBIG (Bureau of Standards) gibt zu niedrige Resultate. Die Methode nach HERBIG ist Abweichungen ausgesetzt, die auf der Art der Zers. beruhen. Stärkere Säure u. längeres Kochen verursachen die niedrigen Werte, die wahrscheinlich durch Hydrolyse u. Polymerisation



hervorgerufen werden. Vf. schlägt eine neue Methode vor, die in Abtrennung u. Wägen des reinen, unzers. sulfonierten Öles besteht. Die dadurch erhaltenen Werte sind im allgemeinen höher als die nach den anderen Methoden. Das Gewicht der nach dem Verf. erhaltenen Fettsubstanz entspricht dem tatsächlichen Fettgeh. Das Verf. ist auch auf echte sulfonierte Fette u. Mineralöle anwendbar, bei denen andere Methoden nicht brauchbar sind, da genannte Sulfonsäuren durch Säuren nicht zers. werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 137—40. 15/5. 1935. New York.) NEU.

**Ralph Hart**, *Bestimmung anorganischer Salze in sulfonierten Ölen*. (Fortsetzung u. Schluß zu C. 1935. I. 1468.) Eine Lösungsmittelmethode wird empfohlen, bei der das zu untersuchende Öl mit Ölsäure entwässert, in  $\text{CCl}_4$  gel. u. von ungel. Chloriden abfiltriert wird. Verfahrensvorschrift, auch für das Arbeiten in Ggw. von Carbonaten u./oder Acetaten. (Rayon Melliand Text. Monthly 15. 449—51. 514—15. Okt. 1934.) SÜVERN.

**Gustav Jean Charles Beckmann**, Frankreich, *Lösliche Öle bzw. Seifen* erhält man durch Verseifen von pflanzlichen Ölen mit einem Zusatz von 5—10% Harz bei 80°. (F. P. 754 228 vom 12/4. 1933, ausg. 3/11. 1933.) SALZMANN.

**H. Kohnstamm & Co., Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Robert A. Phair**, Allendale, N. J., und **John George Lukash**, West Brighton, Staten Island, N. Y., V. St. A., *Waschen*. Die mit Seife gewaschene Wäsche wird mit einem  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (I),  $\text{NaHF}_2$  (II) u. ein Schutzkoll., wie *Leim, Gelatine, Peptone, arab. Gummi*, enthaltenden Bad abgesäuert u. schließlich noch gespült. Z. B. eignet sich zum Ansetzen des Säuerungs-bades eine Mischung aus ca. 84% I, ca. 15% II u. ca. 1% Gelatine. (A. P. 1 998 819 vom 6/9. 1933, ausg. 23/4. 1935.) R. HERBST.

**A/S Niro Atomizer**, Kopenhagen, Dänemark, *Waschmittel*. Es besteht aus Teilchen, die kleiner als 25/1000 mm sind, Fettsäuren sowie gegebenenfalls sulfonierte Prodd. enthalten u. von einer adsorbierten Haut solcher Stoffe umgeben sind, die auf eine wss. Fettsäureemulsion stabilisierend wirken. Solche Stoffe sind Eiweißstoffe, Dextrin, Seife o. dgl. — Das Waschmittel wird durch Emulgierung von Fettsäuren, gegebenenfalls unter Zusatz von sulfonierten Prodd., in einer Lsg. von Eiweißstoff, Seife, Dextrin, Kohlehydraten o. dgl. stabilisierenden Stoffen erhalten. Anschließend wird die Emulsion zur Trockne eingedampft. Ein sl. Prod. erhält man durch Zerstäuben der Emulsion in w. Luft. (Dän. P. 50 241 vom 14/7. 1934, ausg. 13/5. 1935.) DREWS.

**Union Chimique Belge**, Brüssel, Belgien, *Reinigungspulver*, bestehend aus  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . (Belg. P. 383 359 vom 13/10. 1931, ausg. 13/6. 1932.) SCHREIBER.

**G. L. Huysmans**, Schaerbeck-Brüssel, Belgien, *Putzpulver*, bestehend aus  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Porzellan- u. Glasmehl. (Belg. P. 381 954 vom 12/8. 1931, ausg. 26/4. 1932.) SCHREIBER.

**H. Vogels**, Berchem-Antwerpen, Belgien, *Reinigungsmittel für Metalle*, bestehend aus  $\text{SiO}_2$ , Infusorienerde o. dgl.,  $\text{BaSO}_4$ , Seife, Glycerin u. W. (Belg. P. 382 490 vom 8/9. 1931, ausg. 19/5. 1932.) SCHREIBER.

**W. Lenoir & E. Patrzek**, Berlin-Wilmersdorf, Deutschland, *Reinigungsmittel, insbesondere für Wände*, bestehend aus 50 (g)  $\text{CuSO}_4$ , 1 Salicylsäure, 0,5 Pankreatin. (Belg. P. 383 242 vom 8/10. 1931, ausg. 13/6. 1932.) SCHREIBER.

**Hans P. Kaufmann**, Studien auf dem Fettgebiet. Berlin: Verl. Chemie 1935. (276 S.) gr. 8°. Lw. M. 21.—.

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

**A. H. Pettinger**, *Die Bedeutung metallischer Bestandteile in Textilgeweben*. Schädliche Wrkg. von Fe, Cu u. mitunter auch Cr als O-Überträger bei der Bleiche. Absichtliche Metallzusätze: Ti- u. Ba-Salze; Zinnsalze bei der Seidenerschwerung, Stannate als Stabilisatoren bei der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bleiche. Patente betreffend die Verwendung von Verbb. des Pb, Ni u. der seltenen Erden für verschiedene Textilzwecke. Nachweis der Metalle auf der Faser. Wichtigkeit der Frage, ob die Metalle der natürlichen Faser entstammen, ob sie durch techn. Behandlung hereingekommen, aber durch Extraktion nicht entfernb. sind oder ob sie nur lose mit der Faser verbunden sind. Nachweis in der Asche



oder im sauren, meist salzsauren, Auszug. (Amer. Dyestuff Reporter **24**. 301—03. 3/6. 1935.) FRIEDEMANN.

**A. H. Pettinger**, *Praktische Bemerkungen über Wäschereihilfsmittel*. Krit. Bemerkungen. *Ipegon T* (I. G.) zeigt nach HART (C. 1935. I. 3735) bei 25° die beste Kalkbeständigkeit unter vielen sulfonierten Prodd. u. anderen Netzmitteln, während es nach K. GEORG (C. 1934. I. 2492) gut zum Klotzen von Anilinschwarz geeignet ist. Sehr kalkbeständig ist *Gardinol WA*, wogegen die Marke *E* besondere Reinigungskraft besitzt. *Calgon*, ein polymerisiertes *Na-Metaphosphat*, hat die Fähigkeit, Kalkseifen l. zu machen; man verwendet es besonders vorteilhaft bei der Wollwäsche. (Text. Recorder **53**. Nr. 626. 44. 15/5. 1935.) FRIEDEMANN.

**Günter Rordorf**, *Neuere Aufgabengebiete der Imprägnierungstechnik mit Einbad-imprägnierung*. Einbadimprägnierungen in Verb. mit Gummierungen u. Appreturen, als Schutz gegen Tropfflecke u. gegen Schrumpfung sind geschildert. (Mschr. Text.-Ind. **50**. 20—21. 43—44. Febr. 1935.) SÜVERN.

—, *Herstellung, Eigenschaften und Verwendung der Filze*. (Mschr. Text.-Ind. **50**. 84—85. 103—05. Mai 1935.) SÜVERN.

**Otto Bades**, *Schwamm im Holzschliff*. Vortrag. Vf. studiert eingehend die Bedeutung der Temp. u. empfiehlt über eine Systemtemp. von 47—48° nicht hinauszugehen. Tabellen zeigen Schwammblgd. u. Qualitätsverschlechterung. Abbildungen. (Papir-Journalen **23**. 39—44. 22/3. 1935.) E. MAYER.

**Per Klem**, *Schwamm in Holzschliff*. Vf. erörtert die Bedeutung des Frischwassers u. findet eine Regulierung des Rückwassers notwendig. (Papir-Journalen **23**. 47—49. 30/3. 1935.) E. MAYER.

**Elias Melin und J. A. Nannfeldt**, *Schwamm in Holzschliff. Die Blaufärbung von Holzschliff*. (Papir-Journalen **23**. 49—52. 30/3. 1935. — C. 1935. I. 2918.) E. MAYER.

**H. B. Townsend**, *Die Anwendung von Latex für Papierfasern*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 1798 ref. Arbeit. (Rubber Age [New York] **36**. 233—34. Febr. 1935.) H. MÜLLER.

**G. H. Argue und O. Maass**, *Messung der Benetzungswärmen von Cellulose und Holzzellstoff*. Die Unterss. wurden an einer mehrmals mit 1%ig. NaOH gereinigten *Baumcolcellulose*, an *Kraftzellstoff*, *gebleichtem Sulfitzellstoff* u. an *Holzmehl* (von Splint- u. Kernholz) ausgeführt; als Gerät bewährte sich ein rotierendes, adiab. Calorimeter mit Silberbüchse. Die Vers.-Reihen umfaßten Konz. von 0,0—0,07 g W. auf 1 g Cellulose, da bei größeren W.-Mengen keine genauen Resultate erzielbar waren. Die Benetzungswärme trockener Cellulose wurde mit 10,6 cal/g Cellulose bestimmt. Das Verh. von Cellulosen mit verschiedenem ursprünglichem W.-Geh. wird mathemat. u. in Beziehung auf den Feinbau der Cellulose abgeleitet. Wirkt fl. W. auf Cellulose ein, so wird Wärme erzeugt u. gleichzeitig die innere Oberfläche der Cellulose vergrößert. Hierbei wird durch Sprengung der intermicellaren Bindungen Energie verbraucht. Je mehr W. die Cellulose ursprünglich enthielt, um so geringer sind beide Effekte. Enthält die Faser mit 0,07 g W./g Cellulose  $\frac{1}{3}$  der W.-Sättigung, so ist die Erwärmung bei W.-Zugabe nur  $\frac{1}{5}$  von der bei trockener Cellulose. Für *Holzzellstoff* liegt die Erwärmung mit 12—13,3 cal erheblich höher als bei Baumwolle. Zwischen der Viscosität der Zellstoffe in CuO-Ammoniak, die nach STAUDINGER ein Maß für die Länge der Celluloseketten ergibt, u. der Netzwärme konnte keine Gesetzmäßigkeit entdeckt werden. Die durch Mahlung erzeugte mehr als 100-fache Vergrößerung der äußeren Oberfläche der Cellulosepartikel verändert die Netzwärme nur wenig, da die Vergrößerung der äußeren Oberfläche ganz unerheblich im Vergleich zu der inneren Oberfläche ist. Die Netzwärme von *Holzmehl* ist wieder bedeutend größer als die von Zellstoff u. zwar bei Splintholz etwas größer als bei Kernholz. Einige vorläufige Messungen über die *Benetzungswärme von Cellulose mit NaOH-Lsgg.* verschiedener Konz. u. mit *Alkoholen* wurden von Vf. ausgeführt. (Canad. J. Res. **12**. 564—74. April 1935.) FRIEDEMANN.

**Erik Hägglund und Hugo Nihlén**, *Über Zuckerbildung und Zuckerabbau bei dem Sulfitzellstoffkochprozeß*. XXXI. Mitt. über die Chemie der Sulfitzellstoffkochung. (Svensk kem. Tidskr. **47**. 141—50. Mai 1935. — C. 1935. II. 780.) PANGRITZ.

**E. Ebbrecht**, *Neuzeitliche Filtration in Kunstseidefabriken*. Mit dem Scheibelfilter lassen sich große Flüssigkeitsmengen unter Anschwemmung oder bei einfacher Tuchfiltration vollkommen blank filtrieren. (Chemiker-Ztg. **59**. 515—16. 26/6. 1935. W.-Elberfeld.) SÜVERN.

**C. L. Moore**, *Die Veränderungen des physikalischen Zustandes und die chemischen Reaktionen bei der Viscosebereitung*. Die beim Reifen der Viscose auftretenden Vis-



cositätsänderungen u. die ihnen zugrundeliegenden Rkk. sind behandelt. (Rev. univ. Soie Text. artic. 10. 153—57. März 1935.) SÜVERN.

**I. Schettler und N. Kljutschkin**, *Eine neue Methode der Cellulose-Xanthogenat-zersetzung*. Zur Zers. der zur Kunstlederherst. bereiteten Platten aus koaguliertem Xanthogenat kann man an Stelle von  $H_2SO_4$  sd. W. verwenden. Das auf diesem Wege bereitete Kunstleder erwies sich dem auf n. Wege bereiteten überlegen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 972—75. 1934.) SCHÖNFELD.

**C. J. Pedersen**, *Die quantitative Bestimmung von Gardinol und Brillantavirol*. KLING u. PÜSCHEL (C. 1934. I. 2042) haben gezeigt, daß Fettalkoholsulfonate neben anorgan. Sulfaten in Form der in A. I. Benzidinsalze bestimmt werden können. Vf. bedient sich der Wahrnehmung von H. A. LUBS u. A. L. FOX, daß die Sulfate von Fettalkoholen mit 1-Amino-5-äthoxybenzothiazolhydrochlorid in W. unl. Salze bilden; Seife u. die meisten anorgan. Ionen u. Gruppen stören die Rk. nicht, doch reagieren andere sulfonierte Textilhilfsmittel, wie Türkischrotöl, Alkanol B u. Neopermin SA analog dem Gardinol. Man kann aber Gardinol u. Brillantavirol für sich bestimmen, indem man ihre Lsg. 3 Stdn. unter Rückfluß mit HCl hydrolysiert u. die mit Ä. extrahierten Alkohole in üblicher Weise bestimmt. Vf. bestimmt die Fettalkoholsulfonate, indem er 100 ccm der Prüflsg. mit HCl eben ansäuert, mit W. abkühlt, mit 3 ccm einer gesätt. wss. Lsg. von salzsaurem 1-Amino-5-äthoxybenzothiazol versetzt u. nach 5 Min. mit Standardlsgg. von bekanntem Geh. an Fettalkoholsulfonat vergleicht: der Geh. der Prüflsg. ist gleich demjenigen Standard, der den gleichen Trübungsgrad aufweist. Die Methode weist eine nur angenäherte Genauigkeit auf. (Amer. Dyestuff Reporter 24. 137—38. 25/3. 1935.) FRIEDEMANN.

**Erich Wagner**, *Die Beurteilung des technischen Wertes verarbeiteter Baumwolle*. Für den Begutachter von Textilien wird auf Grund der Stapelmeßergebnisse eine Norm für den Wert verarbeiteter Baumwolle aufgestellt. (Mschr. Text.-Ind. 50. 2 bis 3. 26—27. 50—52. März 1935. Wuppertal.) SÜVERN.

**G. K. Bergman**, *Elektrolytische Leitfähigkeit von Calciumbisulfatlösungen bei +20° (System  $CaO-SO_2-H_2O$ )*. Wird  $SO_2$  konduktomet. mit NaOH oder  $Na_2CO_3$  bestimmt, so sinkt die Leitfähigkeit steil ab, bis zu dem Punkt, wo die Säure bis  $NaHSO_3$  neutralisiert ist. Sie steigt alsdann wieder steil an u. hat einen leichten Knickpunkt, wenn  $Na_2SO_3$  erreicht ist. Bei Verwendung von  $Na_2CO_3$  ist die Leitfähigkeit bei äquivalenten Alkalimengen etwas geringer als bei NaOH, was wohl auf die  $CO_2$  zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu fällt bei  $H_2SO_4$  die Leitfähigkeit gleichmäßig bis  $Na_2SO_4$  ab. Kochsäure besteht aus  $SO_3$ , die teilweise mit Kalk neutralisiert ist. Die Rk. geht nur bis zu einem Gleichgewichtspunkt: eine neutrale Verb.  $CaH_2(SO_3)_2$  wird nicht erreicht, ist auch nicht in fester Form darstellbar. Es ist daher auch nicht möglich, die  $SO_3$  in der eingangs geschilderten Weise mit  $CaCO_3$  völlig zu neutralisieren, u. dann durch weitere Zugabe von  $CaCO_3$  die Leitfähigkeit wieder zu vergrößern. Weiß man aber, z. B. durch Jodometr. Best., die Total- $SO_3$ , so kann man konduktomet. den Punkt der größten Ca-Aufnahme feststellen. Die Methode gilt nur für reine Turmsäuren, Zusatz von Ablauge macht sie unanwendbar. Vf. hat die Methode für Konz. von 3—7 g  $SO_2$  u. 0,5—2,0 g CaO in 100 ccm W. bei einer Verdünnung von 1:50 festgelegt. In einer umfangreichen Tabelle sind die durch Leitfähigkeitsmessung an auf 1:50 verd. Lsgg. ermittelten Mengen  $SO_2$  bzw. CaO in je 100 ccm Lsg. angegeben. (Suomen Paperi-ja Puutavaraletti 1935. 290—92. 292—93. April. [Orig.: finn.; Ausz.: engl.] FRIEDEMANN.

**Fritz Drechsel**, Tschecho-Slowakei, *Veredeln von Geweben aus Cellulosefasern*. Das Textilgut wird zunächst mit Alkalilauge von etwa 14—28° Bé bei 0—30°, dann gegebenenfalls nach vorausgegangener teilweiser Trocknung mit einer Celluloselsg., insbesondere einer solchen in Kupferoxydammoniakfl., behandelt, worauf durch Einw. von W. u. Säuren Ausfällung von regenerierter Cellulose auf der zu veredelnden Ware bewirkt wird. Das so ausgerüstete Gut weist einen angenehmen Griff u. einen beständigen Glanz auf. (F. P. 777 097 vom 10/8. 1934, ausg. 11/2. 1935. D. Prior. 7/9. 1933.) R. HERBST.

**Camille Dreyfus**, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von neuartigen Textilstoffen*. Man behandelt den unter anderem Kunstseide aus Cellulosederiv. enthaltenden Stoff zumindest teilweise mit einem Lösungsm. für den Celluloseester. (Can. P. 331 023 vom 1/12. 1931, ausg. 21/3. 1933.) SALZMANN.



**Henry Dreyfus**, London, übert. von: **William Alexander Dickie** und **Charles William North**, Spondon, England, *Kreppgarn*, bestehend aus hochgezwirnten Cellulosederivatfäden, die mit einem in W. quellbaren Celluloseüberzug versehen sind. (Can. P. 330 090 vom 4/5. 1931, ausg. 7/2. 1933.) SALZMANN.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Celluloseumwandlungsprodukten aus Holz und dergleichen* durch Behandlung mit HNO<sub>3</sub> unter milden Bedingungen, wobei insbesondere *Oxalsäure* gebildet wird, u. nach dem Abtrennen der Oxalsäure durch Behandlung des Rückstandes mit Mineralsäuren, wie HF, wobei die oxydierten Cellulosestoffe in wasserlöslichen *Zucker* oder *Dextrin* übergeführt werden. Auf diese Weise werden 100 (Teile) trockenes Holz in etwa 50 Oxalsäure u. 50 *Polysaccharide* übergeführt. (F. P. 776 325 vom 1/6. 1934, ausg. 23/1. 1935. D. Prior. 3/6. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Giulio Fasoli**, Rom, Italien, *Holzähnliche Masse* aus Viscose u. Holzbällchen. Beispiel: 50 (g) Cellulosexanthogenat werden in 75 W. gel. u. mit 36 Sägespänen u. 14 Gips verknetet, geformt, 36 Std. bei 25° getrocknet u. dann bei 30 at gepreßt. (E. P. 424 925 vom 9/4. 1934, ausg. 28/3. 1935.) BRAUNS.

**„Icla“ Soc. An. Industria Cornici Legno Artificiale**, Mailand, *Kunstholz*, bestehend aus einem in der Wärme hergestellten Gemisch von gepulverter Braunkohle, Holzmehl, Harz u. Leim. Dasselbe kann zu Bilderrahmen verarbeitet, mit Glas u. Holz unter Verwendung von Leim verklebt werden. (It. P. 276 760 vom 13/2. 1929.) SALZM.

**Henry Jensen**, Frederiksberg, Dänemark, *Herstellung von Isolationsplatten aus Schilf und anderen, vorzugsweise vegetabilischen Naturprodukten, wie Stroh, Binsen, Moorschilf*. Das Ausgangsmaterial wird der Länge nach gelegt u. bündelweise durch ein fl. Bindemittel gezogen, worauf das überschüssige Bindemittel abgepreßt u. das anhaftende Bindemittel zum Erstarren gebracht wird. Als Bindemittel verwendet man z. B. Asphalt, der durch Erwärmen verflüssigt oder mittels Bzn. emulgiert wird, ferner Wasserglas, Leim u. a. (Dän. P. 50 242 vom 14/5. 1934, ausg. 13/5. 1935.) DREWS.

**Brown Co.**, übert. von: **George A. Richter**, Berlin, N. H., V. St. A., *Herstellung von Papierfilz*, ausgehend von einem Stoff, der mit einer Mercerisierlauge, die ein Oxydationsmittel, wie Hypochlorite, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder KMnO<sub>4</sub>, enthält, behandelt worden ist. Dabei wird die Cellulosefaser ohne starke Strukturänderung mercerisiert u. gleichzeitig von Abbauprodukten u. Verunreinigungen befreit. Anschließend wird der Stoff gewaschen u. auf der Papiermaschine verarbeitet. (A. P. 1 987 213 vom 10/12. 1932, ausg. 8/1. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Eduard V. Asten**, Hauset, Belgien, *Papiermaschinentrockenfilz*, bestehend aus gewöhnlichem Filz, dessen Arbeitsoberfläche mit einem stark wärmeleitenden Metallüberzug versehen ist. Vgl. D. R. P. 582 911; C. 1933. II. 2611. (Can. P. 340 496 vom 1/3. 1933, ausg. 3/4. 1934.) M. F. MÜLLER.

**Consolidated Paper Corp. Ltd.**, Montreal, übert. von: **Horace Freeman** und **John Walter Hunter**, Three Rivers, Quebec, Canada, *Reinigen von Holzschliff* zur Entfernung von Schmutz, Borke, Pech, Harz u. dgl. Durch den nach dem Mahlen erhaltenen Stoffbrei wird Luft in zahlreichen Strömen in fein verteilter Form geleitet. Durch Abtrennen des dabei entstandenen Schaumes werden gleichzeitig die Verunreinigungen entfernt. — Zeichnung. (A. P. 1 988 416 vom 20/9. 1933, ausg. 15/1. 1935. Can. Prior. 21/9. 1932.) M. F. MÜLLER.

**Brown Co.**, übert. von: **George Alvin Richter**, Berlin, N. H., V. St. A., *Herstellung von Papier*, das eine große Saugfähigkeit u. Festigkeit in feuchtem Zustande besitzt. Das Papier wird mit einem *Celluloseoxyalkyläther*, wie dem *Oxyäthyläther der Cellulose*, in Form einer 0,5—2%ig. Lsg., die 7—8% NaOH enthält, imprägniert. Durch Behandlung mit Säure wird der Äther auf der Faser niedergeschlagen. Gegebenenfalls wird das Papier mit Glycerin, Äthylenglykol oder einer Lsg. einer in W. l. Seife getränkt. Dabei werden z. B. etwa 15% Glycerin, auf den Trockenstoff berechnet, aufgenommen. Das Papier dient zur Herst. von Handtüchern, Servietten, Taschentüchern, Tischtüchern u. dgl. (E. P. 423 471 vom 21/3. 1934, ausg. 28/2. 1935. A. Prior. 15/11. 1933.) M. F. MÜLLER.

**Brown Co.**, übert. von: **George A. Richter**, Berlin, N. H., V. St. A., *Herstellung von Spezialpapier* zur Anfertigung von Hand- u. Mundtüchern, Bandagen, Bettunterlagen u. dgl. Eine Papierbahn, die frei von Leim u. Füllmitteln ist, wird durch eine 0,5—2%ig. Viscoselsg., der Bor- oder Essigsäure oder andere zur Regenerierung der Cellulose geeignete Stoffe zugesetzt worden sind, gezogen u. anschließend wird auf beide Seiten der Bahn eine lockere Schicht von gewöhnlichem Fasermaterial, wie Sulfat-



oder Kraftzellstoff, Linters oder Holzschliff, aufgebracht. Beim Trocknen unter Anwendung von Wärme wird die Viscose in regenerierte Cellulose übergeführt. — Zeichnung. (A. P. 1 989 885 vom 20/1. 1932, ausg. 5/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

Rhineland Paper Co., übert. von: Lloyd L. Dodge, Rhineland, Wisc., V. St. A. *Herstellung von Mehrschichtenpapier*. Zwischen mehrere Papierbahnen, die mit 10—40% W. durchfeuchtet sind, wird ein thermoplast. Bindemittel, z. B. eine Lsg. von Kautschuk in Bzl. oder von Cellulosenitrat, Harz oder Gummistoffen in Lacklösungsm., gebracht. Darauf wird das mehrschichtige Prod. stark kalandert. (A. P. 1 986 961 vom 6/12. 1933, ausg. 8/1. 1935.) M. F. MÜLLER.

John P. Sherman, Gorham, Maine, V. St. A., *Herstellung von wasserdichtem Material aus Faserstoff*. Das Material wird aus zwei Faserstoffbahnen hergestellt, die über Walzen geführt werden u. dabei durch eine mit Asphalt getränkte lockere Papierstoffbahn vereinigt werden. — Zeichnung (A. P. 1 984 814 vom 5/9. 1933, ausg. 18/12. 1934.) M. F. MÜLLER.

Du Pont Cellophane Co. Inc., New York, übert. von: Lloyd L. Leach, Buffalo und John C. Siemann, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Herstellung von weichem, festem und wasserdichtem Einwickelpapier*. Das Papier wird zunächst mit einem durchsichtigen Überzug von Kautschuk u. gegebenenfalls vulkanisiertem trocknendem Öl versehen u. darüber wird ein durchsichtiger wasserdichter Überzug aus einem Cellulosederiv., einem Gummi oder Harz, einem Wachs u. einem Plastifizierungsmittel aufgebracht. — Eine Lsg. von 1 g Kreppgummi in 100 ccm Toluol wird auf beide Seiten einer Bahn von regenerierter Cellulose in dünner Schicht aufgespritzt. Nach dem Trocknen wird der zweite Überzug aufgebracht. — Nach einem anderen Beispiel wird zur Herst. des ersten Überzuges eine Lsg. von 1 (g) Kreppgummi u. 0,5 Leinöl in 80 ccm Toluol u. 20 ccm Äthylenglykolmonobutyläther benutzt. Nach dem Aufbringen u. Verdampfen des Lösungsm. wird der Überzug mit Sulfurylchlorid vulkanisiert u. mit NH<sub>3</sub> nachbehandelt. Darauf wird der zweite wasserdichte Überzug aufgebracht. (A. P. 1 990 080 vom 12/2. 1932, ausg. 5/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

Du Pont Cellophane Co., Inc., New York, übert. von: James E. Snyder, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Herstellung von glatten mehrschichtigen Papier- und Pappematerialien* unter Verwendung von wasserdichten Schichten aus Papier, regenerierter Cellulose, Gelatine u. wasserdichten Cellulosederivv. Zur Vereinigung der Schichten wird ein thermoplast. Bindemittel benutzt, das aus synthet. Harzen, wie Alkydharzen oder polymerisierten Terpenharzen, gegebenenfalls zusammen mit Holzöl oder venetian. Terpentin, besteht. In mehreren Beispielen sind solche Bindemittel beschrieben. — Zeichnung. (A. P. 1 992 249 vom 28/4. 1931, ausg. 26/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: George W. Seymour, Cumberland, Md., V. St. A., *Überziehen von Papier mit Celluloseacetatfolie*. Diese wird auf der Verbundseite mit einem Lösungsm. in Form von Methyläthern mehrwertiger aliphat. Alkohole, wie Äthyl- oder Propylenglykol, Glycerin oder Monochlorhydrin, die mit Paraformaldehyd kondensiert wurden, befeuchtet u. unmittelbar darauf zwischen Walzen mit der Papierbahn vereinigt. — Zeichnung. (A. P. 1 990 098 vom 13/11. 1931, ausg. 5/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

Percival R. Fray, Melbourne, Australien, *Herstellung von Packmaterial*. Holz- wolle oder zerkleinerte Papierabfälle werden unter Verwendung einer 1%ig. Cellulose- lsg. mit einem Geh. an Leim als Bindemittel zu einem Schichtkörper verpreßt. Das so hergestellte Packmaterial ist stark elast. u. luftdurchlässig u. dient zum Einpacken von Lebensmitteln, insbesondere Obst. (Aust. P. 15 987/1934 vom 13/1. 1934, ausg. 7/3. 1935.) SEIZ.

Thomas Leonidas Dunbar, Watertown, N. Y., V. St. A., *Beschicken von Zellstoffkochern und Kochen von Zellstoff*. Das Cellulosematerial wird in einen Kocher gegeben u. dann wird k. Kochfl. aus einem Vorratstank in den Kocher gepumpt, bis er vollständig gefüllt ist. Dann wird die Kochfl. zwischen dem Kocher u. dem Vorratstank unter Druck umpumpt. Die beim Füllen des Kochers mit Fl. entweichenden Gase werden in den Vorratstank geleitet. Während des Umlaufes der Kochfl. wird in den Kocher Dampf eingeleitet, um das Material zu kochen. Die dabei in dem Kocher entwickelten Gase werden ebenfalls in den Vorratstank geleitet. — Zeichnung. (Can. P. 345 119 vom 28/12. 1933, ausg. 9/10. 1934. A. Prior. 5/9. 1933.) M. F. MÜLLER.

Chemipulp Process, Inc., Watertown, übert. von: Thomas L. Dunbar, Watertown, N. Y. und George E. Fulton, Masson, Quebec, Canada, *Kochen von Zellstoff* unter Umpumpen der Kochlauge während des Kochens, wobei die Lauge stoßweise



in den Kocher gedrückt wird, damit gleichzeitig der Stoff im Kocher aufgerührt wird. In der Zwischenzeit während der Stoßintervalle setzt sich der Stoff jedesmal wieder ab. — Zeichnung. (A. P. 1983 793 vom 5/10. 1932, ausg. 11/12. 1934.) M. F. MÜ.

**Elis Olsson**, West Point, Va., V. St. A., *Kochen von Zellstoff* unter Ausnutzung des Dampfes der Kochfl., der nach beendeter Kochung beim Ablassen der Lauge entweicht, zum Konzentrieren der Waschfl., indem die leichter flüchtigen Anteile verdampft werden. — Zeichnung. (A. P. 1991 413 vom 2/5. 1933, ausg. 19/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**De la Roza Corp.**, Wilmington, Del., übert. von: **Joaquin Julio de la Roza sr.**, New York, V. St. A., *Kochen von Zellstoff* in ununterbrochenem Arbeitsgange, wobei das zu kochende Material u. die Kochfl. in fortlaufendem Strom bei konstanter Temp. zu- u. abgeführt werden. Die gebrauchte Kochlauge wird dabei mit frischer Kochfl. versetzt. Der langgestreckte drehbare Kocher ist horizontal gelagert. — Zeichnung. (A. P. 1991 244 vom 21/9. 1933, ausg. 12/2. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Francesco Carlo Palazzo** und **Fortunato Palazzo**, Florenz, *Verfahren zur Herstellung praktisch reinen Zellstoffs ( $\alpha$ -Cellulose) aus Rohcellulose beliebigen Ursprungs*. Zu Oe. P. 136 005; C. 1934. I. 1420 ist nachzutragen, daß die Kochfl. 0,5—1,5% NaOH u. 0,25—0,75% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> enthält. (A. P. 1959 734 vom 14/6. 1932, ausg. 22/5. 1934. Schwz. Prior. 22/4. 1931.) HANNS SCHMIDT.

**Brown Co.**, übert. von: **George A. Richter**, Berlin, N. H., V. St. A., *Bleichen von Zellstoff* zunächst mit *Hypochlorit* u. anschließend mit einem *Manganat* oder *Permanganat*. Der Stoff wird ein oder mehrere Male mit einer alkal. Hypochloritlsg. u. nach dem Auswaschen mit 0,5—1% einer 6—10%ig. Permanganatlsg. etwa 6 Stdn. bei 70—80° F behandelt. Zur Entfernung des MnO<sub>2</sub> wird der Stoff mit verd. SO<sub>2</sub>-Lsg. oder mit einer Bisulfidlsg. behandelt. Der gewaschene Stoff besitzt eine rein weiße Farbe. (A. P. 1987 212 vom 12/7. 1928, ausg. 8/1. 1935.) M. F. MÜLLER.

**Eastman Kodak Co.**, Rochester, N. Y., übert. von: **Carl I. Malm**, Rochester, N. Y., und **Charles E. Waring**, Dayton, Ohio, V. St. A., *Phosphorhaltige Cellulose-derivate*. Es gelingt P in Gestalt von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in das Cellulosemolekül einzuführen, wenn man Cellulose selbst in Ggw. gewisser organ. Basen mit POCl<sub>3</sub> behandelt, wobei die Basen Lösungsm. für das POCl<sub>3</sub> sein müssen. Solche Basen sind *Pyridin*, *Chin-aldin*, *Isochinolin* u. *Pyrrol*. Hierbei wird bei 60—65° u. ca. 6-tägiger Rk.-Dauer ein Cellulosephosphat mit ca. 6% P erhalten. Oder man läßt auf Celluloseacetat, Cellulosenitrat oder auf Celluloseäther P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Ggw. von die Cellulosederivv. lösenden organ. Lösungsm. einwirken. Für Celluloseacetat u. Celluloseäther wird zweckmäßig CHCl<sub>3</sub> u. für Cellulosenitrat zweckmäßig *Trikresylphosphat* als Lösungsm. benutzt. Bei 60 bis 65° u. bei einer Rk.-Dauer von 18—24 Stdn. wird am meisten P von den Cellulosederivv. aufgenommen. Aus Celluloseacetat wird so Cellulosephosphoacetat, aus Cellulosenitrat Cellulosephosphonitrat gewonnen u. aus Celluloseäthern erhält man Cellulosephosphoäther. Alle diese Phosphate der Cellulose sind in organ. Lösungsm. unl. u. verhältnismäßig schwer brennbar. Sie dienen zur Herst. von hohen Temp. ausgesetzten Ventilen, sowie als die Entflammbarkeit herabsetzende Füllstoffe in Werkstoffen aller Art. Cellulosephosphat besitzt außerdem unähnlich der Cellulose Aufnahmefähigkeit für bas. Farbstoffe, z. B. *Fuchsin* u. *Malachitgrün*. (A. PP. 1962 827 u. 1962 828 vom 5/8. 1930, ausg. 12/6. 1934.) EBEN.

**Eastman Kodak Co.**, Rochester, übert. von: **Hans T. Clarke**, New York, und **Carl J. Malm**, Rochester, sämtlich N. Y., V. St. A., *Celluloseester*. Zur Herst. von plast. Estern acyliert man Cellulosematerial mit einem Gemisch von einem *Alkoxyfettensäureanhydrid*, einem Lösungsm. u. einer unsubstituierten aliphat., cycloaliphat., aromat. oder aromat.-aliphat. Monocarbonsäure, z. B. einem Gemisch von einem Alkoxyessigsäureanhydrid, einer Alkoxyessigsäure u. Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Propion- oder Buttersäure. Hierzu vgl. F. P. 732 662; C. 1933. I. 2340. (Can. P. 345 672 vom 21/8. 1931, ausg. 30/10. 1934.) HANNS SCHMIDT.

**Celanese Corp. of America**, übert. von: **Jacques Scheidegger**, Cumberland, Md., V. St. A., *Celluloseester*. Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit organ. Celluloseester gegen Wärme werden dieselben in einem geeigneten Lösungsm., z. B. Bzl.-A.-oder Bzl.-Methanolgemisch, gel. u. durch Abkühlung der Lsgg. fraktioniert krystallisiert bzw. niedergeschlagen. So gereinigte Celluloseester dienen vorteilhaft zur Herst. von *Lacken*, *Kunstfasern*, *Garnen*, *Filmen*, plast. Massen u. *Preßpulvern*. (A. P. 1959 446 vom 7/2. 1929, ausg. 22/5. 1934.) EBEN.



**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Harry Le B. Gray**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Cellulosenitroacetat*. 1 Cellulose wird 5 Min. mit ca. 14 Essigsäure in Ggw. einer kleinen Menge eines aus konz.  $H_2SO_4$  u. konz.  $H_3PO_4$  bestehenden Katalysators behandelt. Darauf wird abgepreßt u. das teilweise acetylierte Prod. im Autoklaven der Einw. von  $NO_2$  bzw.  $N_2O_4$  ausgesetzt, bis ein in Aceton l. Cellulosenitroacetat entstanden ist. (A. P. 1 962 345 vom 23/8. 1930, ausg. 12/6. 1934.) EBEN.

**Eastman Kodak Co.**, Rochester, N. Y., übert. von: **Cyril I. Staud**, Rochester, N. Y., und **Charles E. Waring**, Dayton, Ohio, V. St. A., *Cellulosenitroacetat*. Cellulose wird in Ggw. von hochprozentiger Nitrocellulose, die unter eigener Denitrirung als Nitrierungsmittel wirkt, mittels eines Chloressigsäure oder Aceton enthaltenden Eg.-Essigsäureanhydridgemisches in Ggw. eines  $H_2SO_4$ - $H_3PO_4$ -Katalysators acetyliert. Nach der Hydrolyse mittels eines wss. Chloressigsäure-HCl-Gemisches erhält man ein in Aceton u. anderen organ. Lösungsm. l. Cellulosenitroacetat mit einem  $N_2$ -Geh. von ca. 0,7—3,5%. Ein Prod. mit letzterem  $N_2$ -Geh. entsteht, wenn an die Acetylierung eine Behandlung mit rauchender  $HNO_3$  angeschlossen wird. (A. P. 1 981 896 vom 31/12. 1930, ausg. 20/11. 1934.) EBEN.

**Richard Müller**, Deutschland, *Verfahren zur teilweisen Hydrolyse von einfachen oder gemischten Celluloseestern*. Anwendung der in D. R. PP. 581 827 u. 601 197 (C. 1933 II. 3071 u. 1935. I. 827) beschriebenen Katalysatoren. (F. P. 776 019 vom 16/7. 1934, ausg. 15/1. 1935.) HANNS SCHMIDT.

**Canadian Industries Ltd.**, Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Ebenezer E. Reid**, Baltimore, V. St. A., *Verfahren zum Herabsetzen der Viscosität von Cellulosederivaten*. Völlig trocknes Cellulosederiv., z. B. das Acetat, behandelt man bei Raumtemp. mit Säuregasen wie HCl bis zur Aufnahme von 1—5%. (Can. P. 345 595 vom 2/8. 1933, ausg. 30/10. 1934.) HANNS SCHMIDT.

**Soc. Alfa-Laval**, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Viscose*. Bei Benutzung des Verf. gemäß E. P. 279 636 (vgl. C. 1928. I. 1127) u. F. P. 756 188 (vgl. C. 1934. II. 1873) für Viscose wird diese beim Schleudern unter Unterdruck auch entgast u. beim Abkühlen durch Temp.-Regelung auf bestimmte Reifegrade eingestellt. Zeichnung. (E. P. 419 350 vom 28/5. 1934, ausg. 9/11. 1934. F. Prior. 27/5. 1933.) HANNS SCHMIDT.

**Camille Dreyfus**, New York, übert. von: **George W. Seymour**, Cumberland, Md., V. St. A., *Cellulosederivatmasse*. Als Weichmachungsmittel dienen Sulfamide von Phenoläthern, z. B. des Anisols. (Can. P. 340 993 vom 15/4. 1933, ausg. 17/4. 1934.) HANNS SCHMIDT.

**Camille Dreyfus**, New York, übert. von: **George W. Seymour**, Cumberland, Md., V. St. A., *Cellulosederivatmasse*. Als Weichmachungsmittel für organ. Cellulosederiv. dienen Naphthalinsulfamide, z. B. 50% vom Celluloseacetatgewicht. (Can. P. 340 994 vom 15/4. 1933, ausg. 17/4. 1934.) HANNS SCHMIDT.

**Camille Dreyfus**, New York, übert. von: **George W. Seymour**, Cumberland, Md., V. St. A., *Cellulosederivatmasse*. Als Weichmachungsmittel für organ. Cellulosederiv. dienen Benzoylsulfamide, z. B. 50% p-Toluolbenzoylsulfamid vom Celluloseacetatgewicht. (Can. P. 340 995 vom 15/4. 1933, ausg. 17/4. 1934.) HANNS SCHMIDT.

**Camille Dreyfus**, New York, übert. von: **George Schneider**, Montclair, N. J., V. St. A., *Cellulosederivatmasse*. Celluloseacetat u. Weichmachungsmittel suspendiert man in W., das als „Durchdringungsmittel“ Türkischrotöl, Xylol, Pinöl, Pinölsulfonat oder Cyclohexanol enthält. (Hierzu vgl. A. P. 1 949 434; C. 1934. II. 2470.) (Can. P. 341 203 vom 12/4. 1933, ausg. 24/4. 1934.) HANNS SCHMIDT.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Ernest R. Taylor** und **Henry B. Smith**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Plastisches Celluloseacetatgemisch*. Ein hochplast. Celluloseacetatgemisch, das schwer brennbar ist u. durchscheinende, feste u. biegsame Filme, die zur Herst. photograph. Überzüge geeignet sind, liefert, wird erhalten, wenn man einer Acetonlsg. von 100 Celluloseacetat 10—50 eines Esters des Tetrahydrofurfurylalkohols mit einer weniger als 10 C-Atome enthaltenden Carbonsäure als Weichmachungsmittel zusetzt. (A. P. 1 981 898 vom 21/11. 1932, ausg. 20/11. 1934.) EBEN.

**Continental-Diamond Fibre Co.**, übert. von: **Duncalf W. Hollingworth** und **Lester W. Tarr**, Newark, Del., V. St. A., *Zähelastische harte Celluloseprodukte* ähnlich dem Vulkanfiber, welche jedoch eine höhere DE. aufweisen u. eine um mehr als 40% geringere Viscosität (in Cu-Oxydammoniak) besitzen als gewöhnliche Cellulose, erhält man durch Tauchen von gegebenenfalls vorgetrocknetem Baumwollpapier oder  $\alpha$ -Cellulose in ein Bad von Raumtemp., das außer einem Gemisch von 100 (Volumteilen)  $H_3PO_4$



(85—96,6<sup>0</sup>/ig), 5—25 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 5—30 CH<sub>3</sub>COOH (90—99,6<sup>0</sup>/ig) weniger als 25<sup>0</sup>%, vorzugsweise weniger als 15<sup>0</sup>% W. enthält. Die Tauchdauer beträgt einige Sek. Die einzelnen Lagen werden unter Druck verschweißt, 2 Stdn. bei 15—20° u. 25—40<sup>0</sup>/ Luftfeuchtigkeit gedämpft, gewaschen u. getrocknet. (A. P. 1 894 907 vom 8/1. 1932, ausg. 17/1. 1933.) SALZMANN.

**Celanese Corp. of America**, Del., V. St. A., übert. von: **Arthur Eichengrün**, Deutschland, *Aufbringen von dünnen Folien aus thermoplastischen Massen auf Holz o. dgl. als Politurersatz*. Die Folien, die aus Cellulosederivv., Vinylharzen, Benzylcellulose u. a. bestehen u. nur 0,02—0,05 mm dick sind, werden bei 80—125° u. etwa 40 at. mit glatten erhitzten Metallplatten auf die Unterlage, wie Holz, Vulkanfibre, Kunstholz usw. aufgepreßt. Beispiel für eine Folie: 10 (Teile) Celluloseacetat auf 2 Triphenylphosphat; vgl. auch F. P. 730 719, C. 1932. II. 3328. (A. P. 1 994 697 vom 19/10. 1931, ausg. 19/3. 1935. D. Prior. 20/10. 1930.) BRAUNS.

**Harry P. Bassett**, Cynthiana, Ky., V. St. A., *Entfernung von Lösungsmitteln aus plastischen Massen*, insbesondere *Celluloid*, dad. gek., daß die M. in einer geschlossenen Kammer W.-Dampf (Feuchtigkeit 70—76<sup>0</sup>%) ausgesetzt wird, dessen Feuchtigkeitsgeh. der Behandlungsdauer u. der steigenden Temp. (bis auf 70°) entsprechend abnimmt. (A. P. 1 976 873 vom 26/6. 1931, ausg. 16/10. 1934.) SALZMANN.

**Du Pont Viscoid Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., *Entfernung von Lösungsmitteln aus plastischen Massen*. Eine M. etwa folgender Zus.: Nitrocellulose (N-Geh. 10,4—12,2<sup>0</sup>%), 8—16<sup>0</sup>% flüchtiges Lösungsm., z. B. A. u. 8—40<sup>0</sup>% Weichmachungsmittel wird mit 45° w. Luft behandelt, bis der Lösungsmittelgeh. auf 4—8<sup>0</sup>% heruntergegangen ist, dann in 45° w. W. gelegt u. erneut mit 45° w. Luft angeblasen, bis alles W. u. das Lösungsm. bis auf 1—2<sup>0</sup>% verdampft ist. Der ganze Prozeß dauert je nach der Dicke des Gebildes bis zu mehreren Wochen. (It. P. 275 881 vom 9/1. 1929. A. Prior. 24/1. 1928.) SALZMANN.

**Meigs, Bassett & Slaughter, Inc.**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Entfernen von Lösungsmitteln aus plastischen Massen*, insbesondere *Celluloidplatten*, die für Sicherheitsglas gebraucht werden, durch Behandeln derselben mit Kochsalz-, Zucker- u. W.-Bädern. Beispiel: Celluloidplatten werden 22 Stdn. in eine 12<sup>0</sup>%ige Kochsalzlg., anschließend 8 Stdn. in eine 8<sup>0</sup>/ig. Kochsalzlg. u. schließlich 24 Stdn. in reines W. bei 40° getaucht. (Holl. P. 35 074 vom 3/3. 1931, ausg. 15/4. 1935. A. Prior. 4/3. 1930.) BRAUNS.

[russ.] **Lew Jakowlewitsch Resnik**, Sulfitcelluloseextrakte. Moskau-Leningrad: Gislegprom. 1935. (II, 193 S.) Rbl. 3.90.

[russ.] Die Bekämpfung der Gase in den Spinnereien von Viscosefabriken. Sammlung von Aufsätzen. Moskau: ONTI, Glaw. red. chim. lit-ry 1935. (88 S.) 85 Kop.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**William A. Bone**, *Die Einteilung von Kohlen*. Hinweis, daß die von LESSING (C. 1935. II. 627) erwähnte STOPESsche Kohleneinteilung schon vorher bekannt war. Die petrograph. Einheiten sollen sich nach BONE chem. nicht unterscheiden. Erwiderung Lessings. (Nature, London 135. 910—11. 1/6. 1935. London, Imperial College of Sci. and Techn.) SCHUSTER.

**L. M. Ssaposchnikow und N. A. Kutscherenko**, *Massenverkokung von oxydierten Kohlen in industriellen Koksöfen*. (Vgl. C. 1935. I. 986. 3497.) Der Einfluß eines Zusatzes oxydierter Kohle bei der Verkokung läßt sich aus dem plastometr. Klassifizierungsdiagramm erschen. Bei techn. Verss. mit solchen Zusätzen wird ein Koks mit guten mechan. Eig. erhalten, ohne daß ein Festsitzen im Ofen stattfindet. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 4. Nr. 8. 50—53. 1934. Dnepropetrowsk.) R. K. MÜ.

**G. I. Deschalit**, *Versuch zur Herabsetzung des Schwefelgehalts im Koks durch Zusatz von Katalysatoren zur Beschickung*. Es wurde versucht, den S-Geh. des Kokes durch Zusatz geringer Mengen katalyt. wirkender Stoffe herabzusetzen. Als wirksam erwies sich ein aus 90<sup>0</sup>% CrO<sub>3</sub> u. 10<sup>0</sup>% MnCl<sub>2</sub> bestehendes Prod. In einer Menge bis zu 0,1<sup>0</sup>% wirken die beiden Salze erniedrigend auf den S-Geh. u. zwar vorwiegend auf den Sulfid-S-Geh. Enthält die Kohle viel organ. S, so ist die entschwefelnde Wrkg., auch auf den Sulfid-S, geringer. Die Wrkg. nimmt auch ab mit steigender Verkokungstemp., so daß Vff. eine Temp. von 900° nicht überschritten haben. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 934—38. 1934.) SCHÖNFELD.



**N. A. Nikolski**, *Der Einfluß der Verkokungsbedingungen auf Ausbringen und Qualität der Nebenprodukte*. Bei Koksöfen mit kurzer Garungszeit (16—18 Std.) wurde Verminderung des Ausbringens an wertvollen Prodd. zugunsten von Naphthalin u. C beobachtet. Es zeigt sich, daß dies nur zum Teil auf hohe Temp. zurückzuführen ist, im übrigen aber auf konstruktive Besonderheiten u. zu hohen Feuchtigkeitsgrad; zu achten ist auch auf rasche Entfernung der Verkokungsprodd. aus der Kammer, gleichmäßige Erhitzung des Ofens u. Abkürzung des Verbleibs von fertigem Koks im Ofen. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 4. Nr. 8. 6—8. 1934. Charkow, Kohleinstitut.) R. K. MÜLLER.

**I. A. Kopeliowitsch und S. I. Badanowa**, *Untersuchung der physikalisch-chemischen und mechanischen Eigenschaften des Kokes*. Vff. untersuchen den Einfluß der Höchsttemp., des Pressens u. des Feuchtigkeitsgeh., der Erhitzungsgeschwindigkeit u. der Feinheit der Kohlemischung auf das Ausbringen, die mechan. Eig., D., Porosität, Absorptionsfähigkeit, Makrostruktur u. Rk.-Fähigkeit des erhaltenen Kokes u. prüfen die Ergebnisse an 5 verschiedenen Kohlen nach. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 4. Nr. 8. 57—65. 1934. Charkow, Kohleinstitut.) R. K. MÜLLER.

**S. I. Pantschenko**, *Warum ist Halbkoks mit niedrigem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen untauglich als Magerungszusatz zu Kohlenmischungen?* Als Magerungszusatz zu Fettkohle eignet sich am besten ein Halbkoks mit 12—18% flüchtigen Bestandteilen, der durch Verkokung bei mäßigen Temp. (z. B. 280—340°) erhalten wird. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 4. Nr. 8. 47—49. 1934.) R. K. MÜLLER.

**S. Pexton**, *Methode zur Schätzung der Gaserzeugungsergebnisse*. (J. Inst. Fuel 8. 200—13. April 1935. — C. 1935. I. 3367.) SCHUSTER.

**S. A. Wosnessenski und S. A. Aron**, *Die Reinigung des Abwassers aus Braunkohlengasanlagen*. Die Reinigung der Abwässer aus auf Braunkohle arbeitenden Gasgeneratoranlagen, nach dem biolog. Verf. ist weit schwieriger, als die Reinigung von phenolhalt. Abwässern der Kokereien. Vers. zur biolog. Reinigung der Gemische von Gasgenerator-Abwässern u. Wirtschaftsabwässern haben gezeigt, daß die Reinigung durch Füllkörper möglich ist, wenn die Gasanstaltswässer stark mit Fäkalabwässern verdünnt werden. Die Reinigung gelingt dann bis zu einer Konz. von 70 mg Phenol/Liter. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 926—33. 1934.) SCHÖNFELD.

**J. L. Pearson, G. Nonhebel und P. H. N. Ulander**, *Die Entfernung von Rauch und sauren Bestandteilen aus Verbrennungsgasen durch ein abwasserfreies Waschverfahren*. Diskussion zu der C. 1935. II. 949 ref. Arbeit. (J. Inst. Fuel 8. 183—99. April 1935.) SCHUSTER.

**W. E. Kuhn und J. F. Collins jr.**, *Die Verschlechterung von Waschölen im Betrieb; über zwei Jahre ausgedehnte Überwachung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 3621 ref. Arbeit. (Oil Gas J. 33. Nr. 36. 49—52. Jan. 1935.) K. O. MÜLLER.

**D. W. Besugly und F. M. Kutzakow**, *Schwefelgewinnung aus Schwefelwasserstoff enthaltenden Gasen*. Vff. untersuchen die Oxydation H<sub>2</sub>S enthaltender Gase mit Luft in Ggw. von akt. Kohle (Knochenkohle, Holzkohle). Die S-Gewinnung ist bei Verwendung von Holzkohle vollständiger (bis zu 80%) als bei Verwendung von Knochenkohle. Die Temp. steigt je nach dem H<sub>2</sub>S-Geh. der Gase (4—12,5%) auf 200 bis über 440°. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 4. Nr. 8. 71—73. 1934. Charkow, Kohleinstitut.) R. K. MÜLLER.

**Ch. Berthelot**, *Hydrierung von Kohle und Urteeren*. Arbeit allgemeinen Inhalts über geschichtliche Entw. u. großtechn. Durchführung der Hydrierung von Steinkohle, Braunkohle u. Urteeren unter besonderer Berücksichtigung der verwendeten Werkstoffe u. Angabe von Ausbeuten u. anzuwendenden Wasserstoffmengen. (Nature, Paris 1935. I. 438—44. 15/5.) K. O. MÜLLER.

**L. Potolowski und W. Buinitzkaja**, *Die Naturgase des Aserbaidshans*. Die Erdgase der Aserbaidshangebiete zeigen sehr große Unterschiede der Zus. Eine Reihe der Gase bestand fast ausschließlich aus CH<sub>4</sub>, neben etwas CO<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> u. Spuren von He. Eine zweite Gruppe bestand im wesentlichen aus CH<sub>4</sub>, enthielt aber mitunter bis 43% N<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-Gase) u. bis 0,15% He. Die dritte Gruppe der CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-Gase bestand hauptsächlich aus CH<sub>4</sub> u. N<sub>2</sub>, außerdem aber aus 9—30% CO<sub>2</sub> u. nennenswerten He-Mengen. Außerdem gelangten zur Unters. noch N<sub>2</sub>-Gase, bestehend aus N<sub>2</sub> u. größeren He-Mengen u. CO<sub>2</sub>-Gase, bestehend aus reinem CO<sub>2</sub>. H<sub>2</sub> u. CO fehlten in sämtlichen Gasen. (Die Unters. erfolgte nach HEMPEL.) (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 14. Nr. 11/12. 25—28. 1934.) SCHÖNFELD.



**V. C. Illing**, *Geologie des Erdöls*. Zusammenfassender Fortschrittsbericht über die neuesten geolog. Erkenntnisse aus dem Jahre 1934. (J. Instn. Petrol. Technologists 21. 491—95. Juni 1935.) K. O. MÜLLER.

**Winifred S. E. Clarke**, *Erdölliteratur 1934*. Zusammenstellung der gesamten auf dem Gebiete der KW-stofföle u. KW-stoffgase veröffentlichten Neuerscheinungen des Jahres 1934. (J. Instn. Petrol. Technologists 21. 546—68. Juni 1935.) K. O. MÜLLER.

**D. A. Howes**, *Chemie des Erdöls*. Fortschrittsbericht für das Jahr 1934 über natürliche u. synthet. KW-stofföle an Hand zahlreicher Literatur. (J. Instn. Petrol. Technologists 21. 435—49. Juni 1935.) K. O. MÜLLER.

**P. Evans** und **A. Reid**, *Viscosität und Thixotropie von Bohrschlämmen*. Bestimmt man die Viscosität von Bohrschlämmen in einem der üblichen Viscosimeter, so stellt die erhaltene Zahl keine Konstante dar, da sie von den Ausmaßen des Apparates u. den Fließverhältnissen in demselben abhängig ist. Da die Viscosität solcher Schlämme stark druckabhängig ist, ist es besser, die Viscosität unter verschiedenen Drucken zu bestimmen. Beim Aufragen der so erhaltenen Werte in einem Diagramm ergibt sich, abgesehen von sehr niedrigen Druckwerten, eine lineare Abhängigkeit der Viscosität vom Druck. Sieht man von den Abweichungen bei niedrigen Drucken ab, so kann man diese Linie bis zum Schnittpunkt mit der Druckachse ziehen. Dieser Schnittpunkt wird definiert als Erweichungspunkt. Die Steigung der Geraden wird als Beweglichkeit der M. bezeichnet. Tritt eine M., die wie die Bohrschlämme plast. fließt, durch ein enges Rohr, so treten drei deutlich voneinander zu unterscheidende Phasen der Bewegung ein: Die M. gleitet als einheitliches Ganzes vorwärts, von den Rohrwandungen nur durch einen dünnen Wasserfilm getrennt. Bei höheren Drucken scheren sich die äußeren Teile ab u. die Mitte schiebt sich teleskopartig vor. Bei weiterem Anwachsen des Druckes fängt der Schlamm an, wie eine viscose Fl. zu fließen u. weiterhin geht diese Bewegung in turbulente Strömung über. Das Ineinandergehen der einzelnen Bewegungsarten ist durch zwei Drucke charakterisiert, durch den Druck, wo Abscherung eintritt, u. durch den Druck, wo das plast. Fließen durch turbulente Strömung abgelöst wird. Außer diesem Verh. muß bei der Beurteilung der Bohrschlämme auch ihre Thixotropie in Betracht gezogen werden. Unter Thixotropie der Schlämme versteht man deren freiwilliges Gelbilden in der Ruhe u. Wiederauflösen des Gels in der Bewegung. Die Gelbldg. scheint eine logarithm. Funktion der Ruhezeit zu sein u. ist nicht bei allen Schlämmen vollkommen reversibel. (Oil Weekly 77. Nr. 12. 67—72. 3/6. 1935.) K. O. MÜLLER.

**John F. Dodge**, *Große Fortschritte in Prüf- und Kontrollverfahren für Bohrschlämme in Californien*. Durch die einheitliche Herst., Regenerierung u. Behandlung von Bohrschlämmen, die es gestatten, die Zus. des Bohrschlammes für mehrere Bohrungen gleichzeitig innerhalb enger Grenzen konstant zu halten, konnten Prüf- u. Überwachungsverff. für den Schlamm wesentlich verbessert werden. Durch laufende Schlämm- u. Siebanalysen, Viscositätsmessungen, Best. der Scherfestigkeit nach P. MAYER, Sedimentationsgeschwindigkeitsmessungen usw. wurde reiches Tatsachenmaterial gewonnen, welches die Grundlage für eine Normung der Unters.-Verff. bieten kann. (Oil Weekly 77. Nr. 12. 63—64. 3/6. 1935.) K. O. MÜLLER.

**A. C. Hartley**, *Transport und Lagerung*. Fortschrittsbericht für das Jahr 1934. (J. Instn. Petrol. Technologists 21. 539—45. Juni 1935.) K. O. MÜLLER.

**L. W. Iwanowa**, *Anwendung der Kontaktfiltration zur Reinigung von Destillatölen*. Angaben aus der Praxis über die Reinigung der Öle mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Bleicherden. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 14. Nr. 10. 69—74. 1934.) SCHÖNFELD.

**E. Erdheim** und **O. Schneider**, *Über die Ursache der bleichenden Wirkung der Bleicherden*. Zur Prüfung der von einem der Vff. angenommenen Bldg. von Farblacken bei der Bleichung von Mineralölerzeugnissen mit Bleicherde, wurde ein durch langes Stehen am Licht stark gelb gefärbtes Bzn. mit verschiedenen Bleicherdefabrikaten behandelt u. der Grad der Entfärbung durch Colorimetrieren bestimmt. Außer bei Bentonit u. einer schwach entfärbenden Bleicherde verhält sich die Adsorption des Farbstoffes entsprechend der FREUNDLICHschen Absorptionsisotherme. Von dem an der Bleicherde adsorbierten Farbstoff werden verschiedene Mengen an sd. A. abgegeben, wobei wahrscheinlich der Charakter des Farbstoffes verändert wird. (Petroleum 81. Nr. 16. 1—3. 17/4. 1935.) K. O. MÜLLER.

**W. Schaefer**, *Die Verwendung von Bleicherden bei der Herstellung und Veredlung von Benzin, Benzol und Leichtölen*. Die Verwendung von aktivierten Bleicherden ist



der Verwendung von nicht aktivierter Erde aus Gründen der Materialersparnis unbedingt vorzuziehen. Die schwach saure Rk. wirkt nicht schädigend, sondern nur aktivierend auf die Bleicherde. Bei der Raffination von Bzn. u. Bzl. tritt nicht nur eine Erhöhung der Oberflächenwrkg. ein, sondern es wird auch, wohl infolge der Anwesenheit geringer Mengen von  $AlCl_3$ , ein Teil der schwefelhaltigen Verbb. abgebaut. Ähnliche Ergebnisse können bei vergleichenden Verss. zwischen neutralen u. künstlich angesäuerten Bleicherden erzielt werden. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 31. 422—23. Okt. 1934.) K. O. MÜLLER.

**B. Rybak, N. Makuschinskaja und M. Ter-Akopowa**, *Regenerierung von verarbeiteten Tonen von Kontaktreinigungswerken*. Verss. zur Wiederaktivierung der bei der Mineralölsreinigung verwendeten Bleicherden. Am wirksamsten war die Extraktion der Erden mit Bzn. u. Bzl.-A. (1 : 4); das Verf. führt zur beinahe restlosen Wiederaktivierung. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 14. Nr. 10. 74—76. 1934.)

SCHÖNFELD.

**S. Jossifow**, *Trennung der Säure aus Säureteer durch Elektrodenerhitzung*. (Vgl. C. 1934. II. 2634.) Beschreibung einer geeigneten Betriebsanordnung. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 14. Nr. 11/12. 97—100. 1934.)

SCHÖNFELD.

**F. Wotzasek**, *Was verlangt die moderne Technik von einem guten Benzin als Treibstoff?* Für ein gutes Bzn. ist keineswegs nur das spezif. Gew. maßgebend. Wichtiger sind die Siedegrenzen, die besonders beim Anlassen des Motors in Erscheinung treten. Es sollen bis 100° bei einem guten Bzn. schon 60% überdest. Ferner ist die Oktanzahl ausschlaggebend, die bei guten Bznn. mindestens 70, bei Bznn. für Kompressormotoren sogar 80 betragen soll. Bei der raschen Entw. der Motoren dürfte auch diese Oktanzahl in Zukunft noch zu klein sein. (Petroleum 31. Nr. 20. Suppl. 5—6. 15/5. 1935.)

K. O. MÜLLER.

**A. K. Steel**, *Motorenbenzol*. Gewinnung, Raffination u. Verwendung von Bzl. Fortschrittsbericht an Hand von Literaturangaben aus dem Jahre 1934. (J. Instn. Petrol. Technologists 21. 450—58. Juni 1935.)

K. O. MÜLLER.

**Hermann Suida**, *Kraftstoffversorgung und Kraftstoffprobleme der Gegenwart*. (Montan. Rdsch. 27. Nr. 12. Suppl. 1—8. 16/6. 1935.)

K. O. MÜLLER.

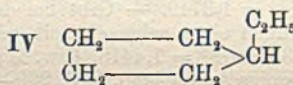
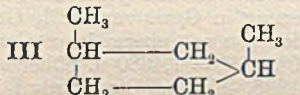
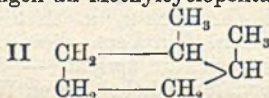
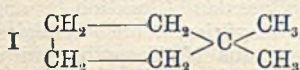
**Erich Bark**, *Klopffestigkeit von Treibstoffen*. Allgemeine Betrachtungen über die Definition u. Best. von Oktan- u. Cetenzahl. (Seifensieder-Ztg. 62. 373. 30/4. 1935.)

K. O. MÜLLER.

**N. D. Zelinsky und L. Leder-Packendorff**, *Über den Nachweis von Cyclopentan-kohlenwasserstoffen in Naphthabenzinen durch Acetylierung in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. (Vgl. Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 31 [1889]. 402.) Es wurde von engen Bzn.-Fraktionen ausgegangen, die zwecks Entfernung der Hexamethylen-KW-stoffe katalyt. über Pt-Kohle bei 305° dehydriert wurden; daran anschließend wurden die entstandenen aromat. KW-stoffe mit rauchender  $H_2SO_4$  extrahiert, so daß als eigentliches Ausgangsmaterial ein Gemisch von Pentamethylen-KW-stoffen mit Paraffinen vorlag. — Untersucht wurden *Surachany-Bzn.* (Kp.<sub>768</sub> 87—89,5°), *Bibi-Eibat-Bzn.* (Kp.<sub>746</sub> 90—92° u. Kp.<sub>766</sub> 100 bis 102°) u. *Grosny-Bzn.* (Kp.<sub>758</sub> 101—102°). In einer Tabelle I werden die Konstanten vor u. nach der Dehydrierung sowie nach der Entfernung der aromat. KW-stoffe angeführt. — Durch Acetylierung der vorbehandelten Benzine mit  $CH_3COCl$  in Ggw. von  $AlCl_3$ , zuletzt bei 70°, wurden jeweils *Fünfringketone* erhalten; diese ließen sich durch Hydrierung in Ggw. von Pt-Katalysatoren bei erhöhter Temp. unter gewöhnlichem Druck in die entsprechenden 5-gliedrigen Ring-KW-stoffe überführen, die sich nicht mehr katalyt. dehydrieren lassen. Dadurch wird die Zugehörigkeit der erhaltenen Ketone zu der Pentamethylenreihe bewiesen. Die Ausbeuten an Keton, bezogen auf das dehydrierte u. entaromatisierte Bzn., schwankten zwischen 19—58%. In allen Verss. wurden stets Gemische von gesätt. u. ungesätt. Ketonen erhalten. Diese Keton-gemische geben bei der katalyt. Hydrierung bei Raumbedingungen nicht einheitliche Ketone, entsprechend den im Ausgangsbenzin vorhandenen isomeren Formen der substituierten Cyclopentan-KW-stoffe. In den untersuchten Benzinen waren auf Grund ihrer Kpp. die 3 *Dimethylcyclopentane* I (Kp. 87,5°), II (Kp. 92,7—93°), III (Kp. 91°) u. das *Athylcyclopentan* IV (Kp. 103—103,5°) zu erwarten. — Durch Fraktionierung der nach der Hydrierung erhaltenen gesätt. Ketone gelang es meist, zwei Fraktionen anzureichern, in denen die eine oder andere isomere Form der Ketone vorherrschte. — Abgesehen von der Trennung der einzelnen Isomeren, mit der Vff. sich nicht näher beschäftigt haben, gelingt nach der angegebenen Methode mühelos die Isolierung u.



Identifizierung der in den Bzn.-Fraktionen enthaltenen Fünfring-KW-stoffe in Gestalt ihrer Methylketone. — Bei späteren Verss. wurden statt molekularer geringere Mengen  $\text{CH}_3\text{COCl}$  u.  $\text{AlCl}_3$  verwendet, um ein „Restbenzin“ zu erhalten, das weitgehend von Cyclopentanen befreit wäre. In der Tat deuteten die Konstanten des Restbenzins (vgl. Versuchsteil 4) darauf hin, daß eine Anreicherung an Paraffin-KW-stoffen stattgefunden hatte. Um ein von cycl. KW-stoffen vollständig befreites Restbenzin zu erhalten, wurden  $\text{AlCl}_3$ - u.  $\text{CH}_3\text{COCl}$ -Mengen etwas gesteigert, wobei aber eher eine Anreicherung der Pentamethylen-KW-stoffe erfolgte. — Deshalb wurde ein Vers. mit *Petroleumhexan* ausgeführt (vgl. Versuchsteil 5.), um das Verh. der Paraffin-KW-stoffe bei der Acetylierung in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  zu prüfen. — Aus den Konstanten des *Petroleumhexans* kann man schließen, daß in dem Gemisch von Isohexanen *2-Methylpentan* vorherrscht u. cycl. KW-stoffe nur in geringer Menge vorhanden waren. — Bei Durchführung der Rk. wurden 22,5% cycl. Keton erhalten; *2-Methylpentan* konnte jedoch nicht die Muttersubstanz hiervon sein, da es bei derselben Rk. kein cycl. Keton gab. Danach sind im *Petroleumhexan* andere KW-stoffe für das Auftreten derart bedeutender Mengen an cycl. Keton verantwortlich zu machen. Wenn die Annahme einer Cyclisation der Paraffin-KW-stoffe in derart bedeutendem Umfang ausgeschlossen wird, muß die Entstehung des cycl. Ketons auf einen Geh. des *Petroleumhexans* an Cyclopentan-KW-stoffen zurückgeführt werden. — Vff. neigen zu der Annahme, daß das verwendete *Petroleumhexan* doch bedeutende Mengen an Methylcyclopentan enthält.



Versuche. 1. *Surachanybenzin* (Kp. 87–89,5°). Das Keton daraus (nach Vorbehandlung) gibt ein *Semicarbazon*, F. 153–155°. Das regenerierte Keton hat Kp.<sub>20</sub> 65–90°, ist stark ungesätt.,  $n_D^{20} = 1,4582$ . Gibt bei Hydrierung 2 Fraktionen vom Kp.<sub>16</sub> 60,5°,  $n_D^{17} = 1,4460$ , D.<sub>4</sub><sup>17</sup> 0,8930, M<sub>D</sub> = 41,81, u. vom Kp.<sub>16</sub> 61–63°,  $n_D^{23} = 1,4438$ , D.<sub>4</sub><sup>23</sup> 0,8859, M<sub>D</sub> = 41,86. Die Semicarbazone, aus A., haben F. 157 bzw. 145–147°. — 2. *Bibi-Eibat-Bzn.* (Kp. 90–92°). Das Keton daraus (nach Vorbehandlung) gibt ein *Semicarbazon* F. 149–153°. Das aus dem in Lg. unl. Anteil des *Semicarbazons* mit Oxalsäure regenerierte Keton gibt 2 Fraktionen, vom Kp.<sub>16</sub> 64–65°,  $n_D^{21} = 1,4461$ ; blaßgelb, entfärbt kaum Br-W., u. vom Kp.<sub>16</sub> 65–76°,  $n_D^{21} = 1,4537$ ; gelb, entfärbt Br-W. Beide Fraktionen geben bei katalyt. Hydrierung bei Raumtemp. ein Keton  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ , Kp.<sub>16</sub> 65°,  $n_D^{21} = 1,4456$ , D.<sub>4</sub><sup>21</sup> 0,8940, M<sub>D</sub> = 41,72. Gibt ein *Semicarbazon*  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ , F. 151–152°. — Aus dem in Lg. l. Anteil obigen *Semicarbazons* entsteht mit Oxalsäure u. nach Hydrierung ein Keton  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ , Kp.<sub>18</sub> 75–76°,  $n_D^{18} = 1,4484$ , D.<sub>4</sub><sup>18</sup> 0,8928, M<sub>D</sub> = 41,98. — *Semicarbazon*, F. 141°. — Bei Hydrierung des Ketons, Kp.<sub>16</sub> 65° bei 180–200° in Ggw. von Pt-Kohle entsteht ein KW-stoff vom Kp.<sub>755</sub> 137–139° u.  $n_D^{20} = 1,4255$ ; *Dimethyläthylcyclopentan* hat Kp.<sub>751</sub> 135,5–137° u.  $n_D^{20} = 1,4213$ . — 3. *Bibi-Eibat-Bzn.* (Kp. 100–102°); gibt (nach Vorbehandlung) bei Acetylierung 2 Fraktionen: Kp.<sub>16</sub> 60–80°,  $n_D^{18} = 1,4452$ , u. Kp.<sub>16</sub> 80–99°,  $n_D^{18} = 1,4578$ . — Der in Lg. unl. Teil des *Semicarbazons* hieraus gibt bei Zerlegung u. nach Hydrierung das Keton  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ ; Kp.<sub>16</sub> 85–86°,  $n_D^{20} = 1,4460$ , D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8898, M<sub>D</sub> = 41,81. — *Semicarbazon*, F. 148–150°. — Der in Lg. l. Teil gibt ebenso ein Keton  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  vom Kp.<sub>16</sub> 97,5–99°,  $n_D^{22} = 1,4464$ , D.<sub>4</sub><sup>22</sup> 0,8874, M<sub>D</sub> = 41,57. — *Semicarbazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ , F. 141–143°. — Die Hydrierung des Ketons vom Kp.<sub>16</sub> 85–86° bei 180° über Pt-Kohle mit  $\text{H}_2$  gibt einen KW-stoff vom Kp.<sub>748</sub> 142–146°,  $n_D^{18} = 1,4292$ . *Diäthylcyclopentan* hat Kp.<sub>750</sub> 146–148° u.  $n_D = 1,4305$ . — 4. *Grosny-Bzn.* vom Kp. 101 bis 102°. Gibt (nach Vorbehandlung) mit geringeren Mengen  $\text{CH}_3\text{COCl}$  u.  $\text{AlCl}_3$  2 Fraktionen Restbenzin vom Kp. 98–99,5°,  $n_D^{20} = 1,3906$ , D.<sub>4</sub><sup>24</sup> 0,701, u. vom Kp.<sub>758</sub> 100 bis 103,5° u.  $n_D^{20} = 1,3982$ ; das Ausgangsbenzin hatte (nach Vorbehandlung) Kp. 100 bis 103,5°,  $n_D^{19} = 1,4030$ , D.<sub>4</sub><sup>19</sup> 0,715 (vgl. Einleitung); bei der Acetylierung haben also größtenteils die Cyclopentan-KW-stoffe reagiert. Bei Verwendung größerer Mengen  $\text{AlCl}_3$  u.  $\text{CH}_3\text{COCl}$  hatte das in geringerer Menge resultierende Restbenzin Kp.<sub>750</sub> 99 bis 100°,  $n_D^{21} = 1,3976$ , u. Kp.<sub>760</sub> 100–105°,  $n_D^{21} = 1,4013$ . — Bei Acetylierung molarer Mengen wurde das Bzn. restlos verbraucht. Vor der Hydrierung hatte das



Keton Kp.<sub>15</sub> 60—115°, nach der Hydrierung zwei Fraktionen des Ketons C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O, Kp.<sub>15</sub> 61—63°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4460 (unbedeutende Menge) u. Kp.<sub>15</sub> 75—77°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4488, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8930, MD = 41,93. — Semicarbazon C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>3</sub>, F. 143—145° (aus der zweiten Fraktion). — Hydrierung des Ketons vom Kp.<sub>15</sub> 75—77° bei 300° gibt einen KW-stoff vom Kp.<sub>766</sub> 148—149°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4252. 1,3-Diäthylcyclopentan hat Kp.<sub>767</sub> 148 bis 149°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4298. — 5. Petroleumhexan, Kp. 64—67° in Petroleumhexan (Kp. 61 bis 69°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3773); passiv gegenüber der Dehydrogenisationskatalyse. Wird über Na dest. in 3 Fraktionen zerlegt: Kp.<sub>747</sub> 60—64°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,3760, 64—67°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,3772, D.<sub>4</sub><sup>21</sup> 0,664, MD = 29,85 u. 67—68°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,3788 (unbedeutende Menge). Die Fraktion 64—67° ergab bei Acetylierung mit molaren Mengen nach Aufarbeitung u. W.-Dampfdest. ein Öl, Kp.<sub>15</sub> 50—100°, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4678; entfärbt Br-W.; gibt ein Semicarbazon, F. 221°. Das Keton gibt bei katalyt. Hydrierung bei Raumbedingungen das hydrierte Keton, Kp.<sub>16</sub> 56—59°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4399, u. 63—64°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4443, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8985. — Semicarbazon, F. 150—152° (Hauptmenge). — Die Konstanten des hydrierten Ketons stimmen mit denen für Methylacetylcyclopentan gut überein (vgl. NENITZESCU u. CANTUNIARI, C. 1934. II. 1121). — Ein weiterer Beweis der Fünfringstruktur dieses Ketons wurde durch seine katalyt. Hydrierung bei 300° erbracht, wobei ein KW-stoffgemisch C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> entsteht; Kp.<sub>744</sub> 120—123°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4189, D.<sub>4</sub><sup>21</sup> 0,7589, MD = 37,26. Wird durch Fraktionierung in 2 Fraktionen zerlegt vom Kp.<sub>752</sub> 120—122°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4192 u. Kp.<sub>752</sub> 124—124,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4194, deren Konstanten mit den für Methyl-1-äthyl-2-cyclopentan (Fraktion 2) u. Methyl-1-äthyl-3-cyclopentan (Fraktion 1) angegebenen übereinstimmen. Ein Vers., diese KW-stoffe zu dehydrieren, blieb erfolglos, was für deren 5-Ringstruktur spricht. — 2-Methylpentan, aus Mg-Propylbromid u. Aceton über den tertiären Alkohol, durch W.-Entzug u. nachfolgende Hydrierung; Kp.<sub>754</sub> 60,5 bis 61°, n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,3749. — Gibt bei der Acetylierung in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> Gasentw. u. geringe Mengen eines schwach gelb gefärbten Öles von campherartigem Geruch, vom Kp.<sub>15</sub> 30—35°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4418, bzw. Kp.<sub>15</sub> bis 100°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4680 u. höher sd. harzige Prodd. (Liebigs Ann. Chem. 518. 260—74. 13/6. 1935. Moskau, Staatsuniv.) BUSCH.

John Dickinson, Lösungsmittelextraktion von Erdölfraktionen. Zunächst wird an Hand statist. Zahlen gezeigt, daß in Amerika bis zum Ende des Jahres soviel Anlagen in Betrieb sein werden, daß mehr als 50% des Eigenverbrauchs an Schmierölen durch selektive Lösungsm. hergestellt werden. Weiterhin wird eine Anlage beschrieben, die Phenol als selektives Lösungsm. verwendet. Von besonderem Vorteil ist hier die Verwendung gefüllter Extraktionstürme. Die Anwendbarkeit des Verf. ist eine sehr breite, da die Eig. des verwendeten Lösungsm. durch seinen W.-Geh. weitgehend geändert werden können. (Oil Gas J. 33. Nr. 51. 16—18. 9/5. 1935.) K. O. MÜLLER.

Max B. Miller, Leistungsfähigkeit des Duo-Solverfahrens bei schweren Ausgangsölen und Rückstandsölen. Nach Erörterung der theoret. Grundlagen des Verf. beschreibt Vf. den Duo-Solprozeß u. gibt eine große Zahl von Daten von nach diesem Verf. behandelten Ölen. Es wurde ein gutes Schmieröl als Extrakt gewonnen, während die Rückstände meist keinerlei Schmierwert mehr besaßen. (Wld. Petrol. 6. 285—94. Mai 1935.) K. O. MÜLLER.

E. Ospina-Racines, Das Duo-Solverfahren im Großbetrieb. Beschreibung des Duo-Solverf. in seiner techn. Ausführung an Hand einer schemat. Zeichnung. (Wld. Petrol. 6. 295—98. Mai 1935.) K. O. MÜLLER.

Ulric B. Bray, Ralph C. Pollock und David R. Merrill, Fraktionierte Lösung von Schmierölfraktionen. Wenn durch fraktionierte Lsg. auch keine chem. definierten Einzelbestandteile aus Schmierölfraktionen gewonnen werden können, so ist die Anreicherung gewisser Gruppen doch insoweit möglich, daß eine Aufteilung der untersuchten Fraktion, wie etwa bei der ENGLER-Dest., möglich wird. Man muß so arbeiten, daß man mit einer gegebenen Menge Lösungsm. bei der niedrigst möglichen Temp. die Extraktion beginnt u. dann unter Verwendung der gleichen Lösungsm.-Menge die Temp. in solchen Zwischenräumen steigert, daß man immer etwa die gleiche Extraktmenge erhält. Es ergeben sich beim Auftragen der Extraktmenge gegen das spezif. Gew. charakterist. Kurven, die z. B. gestatten, auszusagen, welche Gruppe von Bestandteilen durch die Raffination dem Öl entzogen worden ist, wenn man die Lösekurve eines Raffinats mit dem Ausgangsöl vergleicht. (Oil Gas J. 34. Nr. 2. 18—22. 30/5. 1935.) K. O. MÜLLER.

H. Jensch, Öle als Schmiermittel und als Hilfsstoffe für sonstige Zwecke. Arbeit allgemeinen Inhalts über Herst., Veredlung u. Prüfung der Schmiermittel. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 33. 286—88. 1/7. 1935.) K. O. MÜLLER.



**Rafael Fussteig**, *Neue Fortschritte bei der Fabrikation des Paraffins.* (Quim. e Ind. 12. 1—3. 1935. — C. 1935. I. 3082.) WILLSTAEDT.

**Tokmanow und Rodsajewskaja**, *Das Vaselineproblem in der U. d. S. S. R. in Verbindung mit neuen Rohstoffquellen und neuen Reinigungsmethoden.* Für die Vaselinegewinnung werden 2 Wege vorgezeichnet. 1. Das entceresinierte Petrolatum wird weiter zu Vaseline gereinigt. — 2. Das Petrolatum wird als solches gereinigt u. hierauf mit gereinigtem Mineralöl vermischt. Es wurde ein Verf. zur Reinigung des Petrolatums unter Anwendung von Nitrobenzol ausgearbeitet, welches im Vergleich zum amerikan. Verf. Vorteile aufweist. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 14. Nr. 11/12. 107—13. 1934.) SCHÖNFELD.

**L. Fürst**, *Über die Herstellung von Vaseline aus Petrolatum.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. wendet sich gegen die von der russ. Pharmakopöe vorgeschriebene H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Probe für Vaseline, welche die vorst. ref. Arbeit von TOKMANOW u. RODSAJEWSKAJA veranlaßt hat. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 14. Nr. 11/12. 113—14. 1934.) SCHÖNFELD.

**J. v. Braun**, *Über die Naphthensäuren.* Übersicht über die Fortschritte auf dem Gebiet der Naphthensäuren. — Darunter sind nicht nur Carboxylderivv. C<sub>n-1</sub>H<sub>2n-3</sub>·CO<sub>2</sub>H (= C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>2</sub>) der Naphthene C<sub>n-1</sub>H<sub>2n-2</sub> gemeint, sondern alle im Erdöl vorkommenden Carbonsäuren, auch die H-reicheren Paraffincarbonsäuren C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O<sub>2</sub> u. die H-ärmeren C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>O<sub>2</sub>, denen ein bicycl. C-Ringsystem zugrunde liegt; der Name soll also nur die Herkunft des Materials bezeichnen, ohne sich an den Begriff Naphthene zu klammern. — Es werden behandelt Isolierung u. Ursprung, Reinigung u. Zus., Verbreitung, Eigg., Konst., techn. Anwendungen (vgl. besonders CARLETON ELLIS, *The Chemistry of Petroleum Derivatives*, New York 1934) u. Schrifttum. — Die direkte Carboxylierung der Naphthensäuren zu den KW-stoffen R·H bietet noch nicht überwundene Schwierigkeiten. Diese KW-stoffe sind nach noch nicht veröffentlichten Beobachtungen des Vf. nur aus den leicht erhältlichen Aminen RNH<sub>2</sub> (vgl. v. BRAUN, C. 1931. II. 3692) durch Ersatz der NH<sub>2</sub>-Gruppe durch Br u. dann durch H zu gewinnen. (Chemiker-Ztg. 59. 485—88. 15/6. 1935. Frankfurt a. M.) BUSCH.

**B. Rybak und J. Alfimowa**, *Über die Fabrikation von Naphthensäuren.* Betriebserfahrungen. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 14. Nr. 11/12. 100—05. 1934.) SCHÖNFELD.

**I. J. Postowski und W. N. Nowikow**, *Zur Charakteristik von Pechen.* I. Verschiedene russ. Pechen werden auf ihre Eignung zur Herst. von Elektroden u. als Brikketbindemittel untersucht. Das Verf. von BROCHE u. NEDELMANN (C. 1933. I. 3835) ist nicht nur zur Bewertung von Brikketpech, sondern auch von Elektrodenpech geeignet; hierbei erweist sich der in Bzl. unl. Teil (α-Fraktion), der besonders reich an Asche u. S ist, als der die ungünstigen Eigg. hauptsächlich bedingende Anteil. Für die Herst. von Elektroden eignet sich am besten das Pech aus Braunkohlenteer, für die Herst. von Brikketts das Pech aus Steinkohlen- u. Torfteer. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 4. Nr. 8. 17—23. 1934.) R. K. MÜLLER.

**A. Dawe und G. Coles**, *Die Auswertung einer Kohlenanalyse.* Übersicht über die vom FUEL RESEARCH BOARD angewandten Methoden zur Unters. von Kohlen u. ihre Auswertung. (Iron Coal Trades Rev. 130. 497—98. 536—37. 29/3. 1935.) SCHUSTER.

**M. E. Neumark und I. G. Petrenko**, *Die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile im Elektrodenkoks.* Die Best. der flüchtigen Bestandteile in Ölkoks, Pechkoks, Hochtemp.-Koks u. in einem Elektrodenblock nach verschiedenen Verf. führt zu dem Schluß, daß die Tiegelmethoden keine genauen Werte liefern. Die besten Ergebnisse finden Vf. beim Erhitzen des Kokses in einem senkrecht stehenden Quarzrohr in einem elektr. Ofen auf 950—1100° unter einem Druck von ca. 2 mm Hg. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 4. Nr. 8. 66—69. 1934. Dnepropetrowsk.) R. K. MÜLLER.

**R. Belcher**, *Notiz zur Bestimmung von Fusain in Kohlenstaubarten.* Verbesserung der Methode von HEATHCOAT (C. 1931. I. 1861) zwecks Herabsetzung der Filtrationszeit. (Fuel Sci. Pract. 14. 181—82. Juni 1935. Sheffield Univ., Dep. of Fuel Techn.) SCHUSTER.

**Hans Tropsch und W. J. Mattox**, *Analyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Eine Methode zur Bestimmung von Äthylen, Propylen und Butylen.* (Vgl. C. 1934. II. 2930. 3573.) Äthylenbest. mittels Schwefelsäure (1,84), die mit Ni- u. Ag-Sulfat aktiviert ist. Propylen u. Butylen werden mit 87%ig. Schwefelsäure absorbiert u. das Verhältnis beider im Gasmisch durch eine D.-Best. ermittelt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 404—05. 1934. Riversile, Ill., Univ. Oil Prod. Comp.) SCHUSTER.



**I. J. Besspolow und W. M. Generalow**, *Mikromethode zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffgruppenzusammensetzung von Crackbenzin*. Die Methode beruht auf der Absorption der ungesätt. KW-stoffe durch eine Lsg. von 1,5–3,0 g Br<sub>2</sub> in 68%ig. Essigsäure u. der aromat. KW-stoffe durch 3% AgNO<sub>3</sub> enthaltende 99–100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ein Glasballon von 7 l Inhalt wird mit dem Bzn.-Dampf-Luftgemisch gefüllt. An diesen sind der Reihe nach angeschlossen: 2 mit der Br-Lsg. gefüllte Absorptionsflaschen, 3 Waschflaschen mit Thiosulfatlsg., eine Waschflasche mit gesätt. KOH, 2 Türme mit fester KOH, hierauf 2 Türme mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Glaswolle, 2 U-Röhrchen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + AgNO<sub>3</sub>. Man läßt durch das System mit der Lsg. nach KATTWINKEL (100 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84) + 30 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) u. mit fester KOH gereinigte Luft mit einer Geschwindigkeit von 0,5 l/Min. während etwa 2 Stdn. hindurchsaugen. Hierauf schließt man die Absorptionsapp. für die Olefine aus u. läßt durch die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + AgNO<sub>3</sub> die Olefine + Aromaten absorbieren. Aus der Differenz werden die Olefine berechnet, nachdem vorher aus der Gewichtszunahme der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Röhrchen die Aromaten bestimmt worden sind. (Petro.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] 14. Nr. 11/12. 90–96. 1934.) SCHÖNFELD.

**Maximilian Marder**, *Die Verwendbarkeit physikalischer Konstanten zur Ermittlung der Zusammensetzung von Kraftstoffen*. I., II., III., IV. V. (Vgl. C. 1935. I. 2116.)  
 Vf. gibt in Fortsetzung seiner Arbeiten Ableitungen u. Berechnungen für die Best. 1. der mittleren Zahl von Doppelbindungen in ungesätt. KW-stoffgemischen, 2. der Art der in einem leichten KW-stoff vorliegenden Aromaten u. 3. für die Ermittlung der mittleren Zahl von Seitenketten im paraffin. Anteil u. der durchschnittlichen Zahl der C-Atome im Ring der naphthen. Anteile von leichten KW-stoffen. Die Molekular- bzw. spezif. Refraktion wird eingehend besprochen. Vf. vertritt den Standpunkt, daß der Vorteil der Refraktions- vor der Anilinpunktmethode darin liegt, daß die Werte für die reinen Paraffine u. Naphthene in jedem Fall einwandfrei festliegen, während die Anilinpunkte der KW-stoffe, besonders der Naphthene, verschieden angegeben werden, so daß die Genauigkeit der Analysenergebnisse dieser Methode in Frage gestellt wird. Im experimentellen Teil behandelt Vf. zuerst in Gemeinschaft mit **Hopf** die Messung des Parachors mit Hilfe des mit dem „hängenden Niveau“ ausgerüsteten Steighöhenmeßgeräts von **UBBELOHDE**. Es wurden Capillaren mit einem Durchmesser von 0,2 u. 0,3 mm benutzt. Die Temp. im Meßthermostaten mußten in den Grenzen von 0,05° konstant gehalten werden, damit die Steighöhen auf 1/100 mm genau abgelesen werden konnten. Sodann bespricht Vf. die Anwendbarkeit der Mischungsregel zur Errechnung der Parachore u. Refraktionen von KW-stoffgemischen. Dabei wurde gefunden, daß der Parachor eines Benzins sich additiv aus dem der einzelnen in ihm vorliegenden Stoffe sich zusammensetzt. Die Gültigkeit der Mischungsregel für die Refraktionen von Gemischen der Benzininhaltsstoffe wurde überprüft u. als richtig befunden. Zusätze von O<sub>2</sub>- oder N<sub>2</sub>-Verbb. heben die Gültigkeit der Mischungsregel nicht auf. Zusammen mit **J. Frank** untersuchte dann Vf. die Best. des Aromatengeh. in leichten KW-stoffen mittels der D. bzw. des Brechungsindex. Dabei wurde gefunden, daß die Aromatenbest. mit Hilfe physikal. Konstanten derjenigen aus der Vol.-Abnahme bei der Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmter Konz. gleichwertig ist. Sie besitzt aber vor dieser den Vorteil, daß sie nur mit sehr geringen Substanzmengen ausführbar ist u. durch Substanzverluste, wie bei der Säurebehandlung, nicht beeinflusst wird. Die spezif. Refraktion hingegen läßt sich für die Best. von ungesätt. u. aromat. Anteilen von Kraftstoffen nicht verwenden. Weiterhin untersuchte Vf. in Gemeinschaft mit **J. Frank** die Best. der mittleren Zahl von Doppelbindungen in ungesätt. u. des Grades der Hydrierung in aromat. Anteilen von Benzin. Aus Mischungen wurde nach der Steighöhenmethode die Oberflächenspannung bei 20° u. aus ihr u. der D. der Parachor der Mischung errechnet. Ebenso wurde der Parachor der mit Quecksilberacetat u. der mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Quecksilberacetat behandelten Gemische bestimmt. Tabellar. sind die Werte angegeben, aus denen zu erschen ist, daß sich bei den Aromaten die berechneten Parachore im allgemeinen nicht wesentlich von den wahren Parachoren unterscheiden, der Grad ihrer Hydrierung also aus dieser Konstante entnommen werden kann. Hingegen wird der Parachor der Ungesätt. stets um etwa soviel zu niedrig gefunden, daß die mittlere Zahl von Doppelbindungen ungefähr um 1 zuviel angegeben wird. Die Gründe hierfür werden erläutert. Ebenso wird die durchschnittliche Zahl der Seitenketten von Paraffin-KW-stoffen u. die mittlere Zahl der C-Atome im Ringe der Naphthene der Messung zugänglich. Die Methode läßt sich auf andere physikal. Konstanten übertragen. Eine Reihe von Unterss. zeigt,



daß die Ergebnisse der Methode nur durch die Unzugänglichkeit der verwendeten chem. Trennungsmethoden beeinträchtigt werden. Die spezif. Refraktion ist für die Analyse von KW-stoffen ebenfalls gut brauchbar. Man braucht nur die Refraktion u. das Mol.-Gew. bzw. die Siedegrenzen des von Aromaten befreiten Bzn. zu kennen, um den Anteil der Paraffine u. Naphthene zu errechnen. Die Arbeitsweise mit der Refraktion ist genauer als die bisher verwendete Anilinpunktmethode. (Oel Kohle Erdoel Teer 11. 41—43. 75—77. 150—52. 182—85. 222—25. 1/4. 1935.) K. O. MÜ.

**Scheer**, *Über die Wasserbestimmung in Benzin*. Um nach der von CORDS (vgl. C. 1935. II. 787) vorgeschlagenen Methode zur W.-Best. in Bzn. annähernd richtige Werte zu erhalten, muß der Partialdruck des Bzn. im entwickelten H<sub>2</sub> berücksichtigt werden. Das von GRAEFE vorgeschlagene Na-Pulver ersetzt man mit Vorteil durch das ungefährliche Calciumhydrid, das viel rascher reagiert u. aus dem W. die doppelte Menge H<sub>2</sub> entwickelt als Na. (Chemiker-Ztg. 59. 479. 12/6. 1935.) K. O. MÜLLER.

**P. Woog, Jean Givandon und Alexander Chmielewsky**, *Schnellbestimmung von Harz in Benzinen*. 100 ccm Bzn. werden aus einem ENGLER-Kolben, der in einem 160° h. Ölbad hängt, unter dem Vakuum einer Wasserstrahlpumpe von 30—50 mm abdest. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird nun mit etwa 15 ccm CCl<sub>4</sub> aufgenommen u. mit 20 ccm einer 1/10-n. Kaliumpermanganatlösung, die mit Schwefelsäure angesäuert ist, versetzt. Darauf wird 3 Min. lang erwärmt. Das Erwärmen kann über freier Flamme erfolgen. Das überschüssige Kaliumpermanganat wird nun mit Kaliumjodid (2 ccm einer 25%ig. Lsg. u. 10 ccm Na-Hyposulfit umgesetzt u. das ausgeschiedene Jod wird mit Na-Thiosulfat zurücktitriert. 1 ccm 1/10-n. Kaliumpermanganat entspricht 1 mg Rückstand. Genaue Maße der Apparatur u. ausführliche Angabe über Arbeitsweise im Original. (Rev. pétrolière 1935. 757. 15/6.) K. O. MÜ.

**Comp. des Mines de Bruay**, Frankreich, *Schwelung von Kohle*. Kohlenstaub wird im oberen Teil des Ofens in einem ringförmigen Raum auf 350° vorerhitzt, dann in einem Rohr mit Luft oxydiert u. schließlich in dem Ofen in Ggw. von Stahlkugeln abgeschwelt. (Belg. P. 378 879 vom 7/4. 1931, Auszug veröff. 27/11. 1931. F. Prior. 23/4. 1930.)

DER SIN.

**Victor N. Roadstrum**, West Orange, N. J., übert. von: **George Alan Davis**, Irvington, N. J., V. St. A., *Gaserzeugung*. Man leitet gasförmige KW-stoffe, wie *Naturgas*, *Propan*, *Butan* oder *Crackabgase*, durch eine auf 1000—1600° F. erhitzte u. mit Metallen oder Oxyden der Fe-Gruppe als Katalysatoren beschickte Spaltkammer u. erhält unter Abscheidung von C ein aus H<sub>2</sub> u. CH<sub>4</sub> bestehendes Gas. Die die Abscheidung von C enthaltende Beschickung wird dann durch Einblasen von Luft unter Bldg. von *Generatorgas* glühend geblasen, worauf anschließend unter Einleiten von W.-Dampf *Wassergas* erzeugt wird. Anschließend werden erneut KW-stoffe gespalten. Die erzeugten Gase werden zu einem Stadtgas üblicher Zusammensetzung gemischt. (A. P. 1 992 909 vom 28/12. 1931, ausg. 26/2. 1935.)

DER SIN.

**Percival Louis Siljan**, Wien, *Verfahren zur geruchlosen Verbrennung von Leucht- und Heizstoffen*, wie Bzn., Bzl., Petroleum oder dgl., dad. gek., daß die Verbrennung in Ggw. von Formaldehyd oder von Stoffen, die bei der Verbrennung bzw. Erhitzung Formaldehyd bilden, z. B. Methylalkohol, vorgenommen wird. (Oe. P. 141 324 vom 27/5. 1933, ausg. 10/4. 1935.)

BEIERSDORF.

**International Bitumen Emulsions Corp.**, San Francisco, V. St. A., *Erzeugung von fein vermahlenden Pulvern aus bituminösen und ähnlichen Stoffen*, z. B. Asphalt, *Montanwachs*, *Harzen* o. dgl., insbesondere solchen, deren F. unter 100° liegt, unter Anwendung von Kälte, dad. gek., daß den zu vermahlenden Stoffen vor dem Mahlen oder während des Mahlens fein verteilte indifferente Mineralstoffe bis zu etwa ein Drittel der Gesamtmasse zugesetzt werden, die ein Zusammenbacken des fein verteilten Pulvers aus Asphalt o. dgl. beim Wiedererwärmen des Gutes auf gewöhnliche Temp. u. beim Lagern verhindern. (D. R. P. 613 620 Kl. 80 b vom 27/3. 1929, ausg. 23/5. 1935.)

HOFFMANN.

**A. F. Malchow Akt.-Ges.**, Staßfurt-Leopoldshall, *Wässrige Bitumenemulsionen*. Die Emulgierung von Bitumen in W. geschieht mittels *Kaliseifen* der *Isomeren der Abietinsäure*, vor allem der *Pinabiotinsäure*. Diese Harzsäuren werden aus *Tallöl* durch Behandeln mit PAc. gewonnen. — Z. B. werden 100 Bitumen in einer Homogenisiervorr. mit einer Lsg. von 4 KOH u. 6 der Isomeren der Abietinsäure emulgiert. Diese Bitumenemulsionen bewahren ihre Stabilität auch bei Transporten u. bei längerem Lagern. (It. P. 276 503 vom 18/2. 1929.)

EBEN.



**Vereinigte Dachpappen-Fabriken Akt.-Ges. und Alfred Bräutigam**, Berlin-Charlottenburg, *Wässrige Bitumenemulsionen*. 1000 Bitumen, besonders Asphalt, werden auf 90° erhitzt, worauf 60 schwed. Harz bei 80—90° zugesetzt werden. Darauf wird eine auf 60—70° abgekühlte Lsg. von 20 KOH in 120 W. zugegeben. Während der ganzen Zeit wird stark gerührt. Darauf werden 100 h. W. u. nach beendeter Harz-seifenbildg. noch 800 W. zugesetzt. (It. P. 276 770 vom 13/2. 1929.) EBEN.

**Pre Cote Corp.**, übert. von: **Kenneth E. McConnaughay**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Herstellung von Bitumenemulsionen unter Verwendung von hartem Wasser*. Das harte W. wird mit einem Alkalifluorid vermischt, so daß wenigstens ein Teil der hartmachenden Stoffe ausfällt. Hierauf wird dem W. Alkali zugesetzt, worauf die Fl. mit einer geschmolzenen Mischung aus Bitumen u. einem verseifbaren Stoff zwecks Emulgierung vermenget wird. (A. P. 1 989 374 vom 19/12. 1930, ausg. 29/1. 1935.)

HOFFMANN.

**Georges Henri Ortal, Édouard Jean Lafon und René Jean Guiranton**, Frankreich, *Veredlung bituminöser Straßenbaumassen* durch Zusatz von Resinaten des Seekiefernharzes. Es kommen im wesentlichen Ca-, Zn- oder Al-Resinate zur Anwendung. (F. P. 775 611 vom 25/6. 1934, ausg. 5/1. 1935.)

HOFFMANN.

**„Straba“ Straßenbaubedarfs-Akt.-Ges.**, Schweiz, *Bituminöse hydraulische Bindemittel*. Das Verf. nach F. P. 736 103 wird in der Weise durchgeführt, daß als Zuschlagstoff für den Zement ein hinreichend fl. Bitumen verwendet wird, welches die Zementkörner beim Vermischen nicht zusammenballt. (F. P. 44 494 vom 8/2. 1934, ausg. 2/2. 1935. Zus. zu F. P. 736 103; C. 1933. I. 1388.)

HOFFMANN.

**Soc. Française du Vialit**, Frankreich, *Straßenbeläge*. Das Verf. nach F. P. 739 613 wird dahingehend verbessert, daß die Faserstoffe o. dgl. nicht nur unter, sondern auch auf die bituminöse Straßendeckschicht gebracht werden, welche nach dem Absanden gewalzt wird. (F. P. 44 413 vom 4/10. 1933, ausg. 19/1. 1935. Zus. zu F. P. 739 613; C. 1933. I. 2495.)

HOFFMANN.

**Colas Roads Inc.**, Boston, Mass., V. St. A., übert. von: **Augustus George Terrey**, London, England, *Straßenbelagmasse*, bestehend aus Steinmaterial, welches weniger als 5% gepulverten Kalkstein enthält u. welches mit einer Bitumenemulsion umhüllt ist. Diese Emulsion soll etwa 50% Bitumen u. 10—20% eines fl. Weichmachungsmittels enthalten. (Can. P. 333 226 vom 29/7. 1931, ausg. 13/6. 1933.)

HOFFMANN.

**Jens Jensen Høgholt**, Hastrup, Dänemark, *Wegebelag* unter Verwendung von mit Bitumen imprägnierten korn- oder pulverförmigen Mineralteilen nebst einem Zusatz von Kautschuk, Guttapercha, Balata o. dgl. Das Belagmaterial wird mit dem in einem verhältnismäßig leicht verdampfenden Öl o. dgl. gel. Kautschuk, Guttapercha, Balata usw. vermenget, so daß nach der völligen oder teilweisen Verdampfung des Öls auf den einzelnen Mineralteilchen ein dünner Überzug zurückbleibt. — Das Belagmaterial wird unmittelbar nach dem Imprägnieren mit Bitumen mit der Kautschuklsg. versetzt. — Hierzu vgl. Dän. P. 46 958; C. 1934. I. 3297. (Dän. P. 50 155 vom 25/1. 1934, ausg. 15/4. 1935.)

DREWS.

**J. R. Geigy Akt.-Ges.**, Schweiz, *Herstellung von Straßenbaustoffen*. Bituminöse Straßenbaumassen werden mit Chlorkautschuk vermischt u. längere Zeit (24 Stdn.) auf etwa 100° erhitzt. (F. P. 778 635 vom 20/9. 1934, ausg. 21/3. 1935. D. Prior. 27/9. 1933.)

HOFFMANN.

**Willi Seiler und Johann Kunz**, Deutschland, *Nicht vereisender Straßenbelag*, bestehend aus einem Gemisch aus 40 (Teilen) Bitumen, 59 feinerzkleinerten Silber- u. Bleierzabfällen,  $\frac{18}{20}$  Zement,  $\frac{1}{20}$  Na-Silicat u.  $\frac{1}{20}$  Glycerin. (F. P. 776 872 vom 6/8. 1934, ausg. 6/2. 1935.)

HOFFMANN.

**Österreichisch-Amerikanische Magnesit-Akt.-Ges.**, Radenthein, Kärnten, *Herstellung von witterungs- und raumbeständigen Makadamstraßendecken*. Gebräuchliche Zementmörtel werden mit bituminösen Stoffen, die durch Zusatz nichtwss. Lösungsm., z. B. Rohöl, Terpentinölersatz o. dgl., verd. sind, vermischt, worauf die Mischung auf die Straßendecke aufgebracht u. eingewalzt wird. (Oe. P. 141 510 vom 31/10. 1933, ausg. 25/4. 1935.)

HOFFMANN.

[russ.] **M. W. Kantorow und I. D. Bukschpun**, Das Verbrennen und Vergasen von asche-reichen Torfen. Charkow-Kijew: Gos. nausch-techn. isd. 1935. (II, 181 S.) Rbl. 4.20. **Rosaria Nerone**, L'importanza del „cracking“ dei petrolii. Aversa: Srao e Molinaro 1935. (8 S.) 8°.

[russ.] **Der Torf und seine chemische Verwendung**. Sammlung von Aufsätzen. Moskau: Glaw. red. chim. lit-ry 1935. (371 S.) Rbl. 7.50.



## XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, **Russel Charrosin Payn** und **Albert Greville White**, Saltcoats, England, *Hülle für Sicherheitssprengpatronen*. Die bekannten kühlend wirkenden Salze werden mit einer wss. Lsg. eines organ. Bindemittels, z. B. Gelatine, u. einem Hygroskop. mehrwertigen Alkohol, wie Glycerin, zu einer Paste angemacht, worauf diese M. in die entsprechende Form gebracht u. getrocknet wird. Beispiele: I. 100 (Teile)  $\text{NaHCO}_3$ , 50 Gelatinelsg. (100 mg/l) u. 10 Glycerin. Die Hülle wird hieraus mit einer Wandstärke von 3 mm hergestellt u. dann bis auf 3% W.-Geh. getrocknet. Der in mittels Wachs getränktem Manillapapier eingewickelte Sprengstoff (Polar Saxonite) wird in diese Hülle eingesetzt, die ganze Patrone dann mit Papier umwickelt u. in geschmolzenes Paraffin getaucht. II. 50  $\text{CaF}_2$ , 50  $\text{NaCl}$ , 15 Glycerin u. 200 Stärkelsg. (100 mg/l) werden sinngemäß verarbeitet. (E. P. 424 784 vom 30/8. 1933, ausg. 28/3. 1935.) **HOLZAMER.**

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London und **Albert Greville White**, Saltcoats, England, *Sprengpatrone*. Im Innern der Sprengpatrone befindet sich der Sprengstoff, wie Schießpulver, Nitroglycerin oder Nitroester enthaltende Gemische, Trinitrotoluol allein oder in Mischung mit oxydierenden Stoffen u. C-Trägern, in Pulverform, gelatiniert oder gepreßt, der zweckmäßig mit Papier, das mit Wachs getränkt oder metallisiert ist, oder mit Metallfolien umgeben ist. Als Außenhülle wird ein Gemisch aus Metall- oder Metall-Si-Verbb. u.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u./oder Alkaliperechlorate oder  $\text{NH}_4$ -Perechlorat verwendet. Dieses Gemisch erzeugt beim Verbrennen starke Hitze, ohne zu explodieren. Es können auch noch Alkalinitrate zugesetzt werden. Die Massen können auch nebeneinander angeordnet sein. (E. P. 424 785 vom 30/8. 1933, ausg. 28/3. 1935.) **HOLZAMER.**

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, England, *Sprengpatrone*. Die Sprengpatrone enthält eine Seele aus hochempfindlichem u. sehr kräftigem Sprengstoff, der von einer dünnen Schicht aus Papier, Metall, regenerierter Cellulose usw. umgeben sein kann, u. z. B. aus gepreßtem oder gegossenem Pentaerythrittetranitrat, Tetranitromethylanilin, Trinitrotoluol oder Mischungen dieser besteht. Der diese Sprengpatronenseele umgebende Sprengstoff besteht aus den bekannten losen, plast. oder gelatinierten Sicherheitssprengstoffen. 60% Trinitrotoluol u. 40% Pentaerythrittetranitrat ist als Gemisch für die Patronenseele angegeben. (E. P. 424 957 vom 2/6. 1933, ausg. 4/4. 1935.) **HOLZAMER.**

[russ.] **Wassili Andrejewitsch Assonow**, Ergebnisse und weitere Aussichten der Einführung von Ammoniten bei Arbeiten unter Tage. Moskau-Leningrad: Glaw. red. gorno-topliwnoi lit-ry 1935. (72 S.) Rbl. 2.50.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

—, *Berechnungen der Extraktmengen bei der Gerbung von Sohlleder und anderem Leder*. Prakt. Angaben u. Berechnungen für verschiedenartige Gerbstoffe. (Nederl. Leder-Ind. 1935. Nr. 6. Suppl. 1377—79. 8/5. 1935.) **GROSZFELD.**

**Fred O'Flaherty** und **William T. Roddy**, *Untersuchung über Fettflecken an Leder*. V. *Mikroskopische Untersuchungen von Hautfetten in ihrer Beziehung zu den Fettflecken an vegetabilischem Unterleder*. (Vgl. C. 1934. II. 3472.) Ausführliche Beschreibung der mikroskop. Unterss. von zahlreichen Rohhäuten u. dem Einfluß der Arbeiten in der Wasserverkstatt unter besonderer Berücksichtigung des Äscherns mit zahlreichen Mikrophotographien. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 30. 290—311. Juni 1935.) **ME.**

**J. Jany**, *Über die Untersuchung von Albumin*. Angabe über die Abänderung der Best. des Wassergeh., der Reinheitsprüfung, sowie der Best. des Unl., der Angaben über diese Unters.-Methoden des Vagda-Kalenders (3. Auflage). (Collegium 1935. 235—36. Ujpest, Ungarn.) **MECKE.**

**Paul Sors**, Budapest, *Herstellung einer Chromgerbbriihe*. Die wss. Lsg. des  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wird mit Pyritröstgasen reduziert. Nach erfolgter Red. werden die absorbierten Gase mittels direktem Dampf entfernt. (Ung. P. 110 195 vom 8/7. 1933, ausg. 15/6. 1934.) **KÖNIG.**

**Adalbert Lipičnik**, Čret bei Cilli, Jugoslawien, *Politur für Leder*, bestehend aus 50—90% Graphit u. 10—50% Aluminiumbronze, die zusammen mit dem Graphit



zu sehr feinem Staub zermahlen wird. Metallartiger (lackartiger) Glanz auf schwarzem Leder (Schuhleder), durchscheinend durch Straßenaub. (Jugoslaw. P. 11 512 vom 13/10. 1933, ausg. 1/4. 1935.) FUHST.

**Giovanni P. Nasi**, Avigliana, Italien, *Imprägnierungsmittel für Schuhe*, bestehend aus einer Mischung aus 500 (g) Nußöl, 500 Leinöl, 5 Moschus u. 5 Canadabalsam. (It. P. 277 180 vom 25/2. 1929.) SEIZ.

**Joaquin Lluch Sales, Amado Artime Lorenzo und Juan Domingo Peris**, Spanien, *Herstellung eines Schuh- und Lederpflegemittels*, dad. gek., daß mineral., tier. oder pflanzliche Fette o. dgl., z. B. Carnaubawachs, Bienenwachs oder Paraffine mit Kolophonium u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, gegebenenfalls mit in Olein gel. Farbstoffen zusammengeschmolzen werden. — Das Mittel kann infolge Fehlens von Lösungsm. in jede beliebige Gestalt gebracht werden, ohne daß Versandgefäße für die Aufnahme der M. erforderlich sind. (F. P. 779 122 vom 29/9. 1934, ausg. 29/3. 1935.) SCHREIBER.

**Johann Marti-Baumgartner**, Wald, Zürich, Schweiz, *Lederkonservierungsmittel*, enthaltend Leinöl, Wachs, Petrol, Terpentinöl u. gegebenenfalls Farbstoff. — Zweckmäßig finden 0,2 (Gewichtsteile) Leinöl, 2,2 Wachs, 2,46 „Petrol“ u. 5 Terpentinöl Verwendung. (Schwz. P. 171 374 vom 17/11. 1933, ausg. 1/11. 1934.) SCHREIBER.

[russ.] **N. A. Oreschkow**, Technisch-chemische Kontrolle des Prozesses der Chromlederbearbeitung. Minsk: Belgossisdat 1935. (III, 120 S.) Rbl. 3.50.

## XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

—, *Maschinen- und Metallkitt*. I. u. II. Zus. u. Anwendung von Füll- u. Dichtungskitt für Gußeisen usw. (Farben-Ztg. 40. 415—16. 519—20. 18/5. 1935.) SCHEIF.

**I. D. Gontscharow**, *Erzeugungsverfahren für einen piceinartigen Vakuumkitt*. Vorschrift für die Herst. des Piceins aus 100 (Teilen) Kautschuk, 50 Kolophonium, 170 Fichtenharz, 20 Ruß. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 758. 1934.) SCHÖNFELD.

**Manson Chemical Co.**, N. J., übert. von **George J. Manson**, Hawkesbury, Canada, *Harzleim*, bestehend aus einer Emulsion aus 85 (Teilen) Harz, 15 kolloidaler Kreide, 100 W. u. 2 NaOH. (A. P. 1 990 457 vom 10/5. 1924, ausg. 5/2. 1935.) SEIZ.

**Kalle & Co.**, A.-G., Wiesbaden-Biebrich, *Verbesserungen an Klebstreifenrollen*. Die in mehreren Lagen um einen Kern gewickelten u. mit plast. Kleb-M. bestrichenen Klebstreifen aus Cellulosehydratfolien erhalten auf ihren beiden Stirnseiten 2 Schutzfolien aus einem für Luftfeuchtigkeit undurchlässigen, geschmeidigen, zähen u. faserfreien Material, z. B. lackierte Cellulosehydratfolien. (E. P. 423 480 vom 12/6. 1934, ausg. 28/2. 1935. D. Prior. 15/7. 1933.) SCHLITT.

**A. E. Staley Mfg. Co.**, Decatur, Ill., übert. von **Donald W. Hansen**, Decatur, Ill., V. St. A., *Klebstoff*, bestehend aus einer Lsg. von durch Extraktion von Reis- u. Kornhülsen mit A. bei 85° gewonnenem u. in Trockenform überführtem Zein. — Zweckmäßig verwendet man zur Herst. der Klebstoffmischung ein Gemisch folgender Zus.: 45 (Teile) A., 35 Aceton, 10 W., 10 Butylacetat u. als Weichmachungsmittel Dibutylphthalat. Der Klebstoff wird zum Verkleben von mit Nitrocelluloselacken überzogenem Gewebe, insbesondere von Kunstleder, verwendet. (A. P. 1 992 122 vom 22/8. 1931, ausg. 19/2. 1935.) SEIZ.

**Lauri Alfred Johansson und Saul Jalmar Johansson**, Kymi, Finnland, *Masse zum Kleben von Leder- und Gummigegegenständen*. Sie besteht aus einem Gemisch von CS<sub>2</sub> (100 g), S (5), Rohgummi (25), Lederpulver (8), Kienruß (12) u. NH<sub>3</sub> (4). Sobald das Gemisch mit Luft in Berührung kommt, trocknet es zu einem elast., wasserdichten Stoff. (Finn. P. 16 403 vom 5/10. 1933, ausg. 25/5. 1935.) DREWS.

**York Street Flax Spinning Co. Ltd.**, Belfast und **William Honneyman**, Belfast, England, *Herstellung von Schuhwerk*. An Stelle der zum Aufnähen von Schäften auf die Sohlen verwendeten gewachsenen Fäden verwendet man mit Celluloseacetatfäden verzwirnte Flachs-, Hanf-, Jute- oder Ramiefäden. Nach dem Vernähen setzt man das Schuhwerk Dämpfen von organ., nicht brennbaren Lösungsm., wie Aceton, aus. Die so hergestellten Nähte sind vollständig wasserdicht. (E. P. 417 332 vom 4/4. 1933, ausg. 1/11. 1934.) SEIZ.

Verantwortlich: Dr. M. Pflücke, Berlin. — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35  
Printed in Germany D. A. II. Vj. 1935: 2850 Druck von Metzger & Wittig in Leipzig