

# Chemisches Zentralblatt

1937. I. Halbjahr

Nr. 15

14. April

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Kurt Hildebrandt**, *Die Bedeutung von Leibniz in der deutschen Naturphilosophie. Zur Geschichte der Naturanschauung in Deutschland.* V. (IV. vgl. C. 1936. II. 2662.) (Z. ges. Naturwiss., Naturphilos., Gesch. Naturwiss. Med. 2. 169—85. 1936.) SKALIKS.

**Rembert Ramsauer**, **Joachim Jungius** und **Robert Boyle**: *Das Schicksal der deutschen Atomlehre. Zur Geschichte der Naturanschauung in Deutschland.* VI. (V. vgl. HILDEBRANDT, vorst. Ref.) (Z. ges. Naturwiss., Naturphilos., Gesch. Naturwiss. Med. 2. 373—88. Jan. 1937. Würzburg.) SKALIKS.

**Julius Wallot**, *Grundeinheiten und Maßsysteme.* II. (I. vgl. C. 1933. I. 3673.) Bericht über die Veröffentlichungen etwa zwischen Anfang 1933 bis Mitte 1936. — 1. Grundeinheiten: Ausmessung des Meters in Lichtwellenlängen. Elektr. Einheiten. Einwendungen gegen den Beschluß der Generalkonferenz. Widerstandsnormale u. Normalelemente. Photometr. Einheiten. — 2. Dimensionen u. Maßsysteme: Theorie der Dimensionen. Maßsysteme. Magnet. Größenbezeichnungen. (Physik regelmäßig. Ber. 5. 1—8. 1937. Berlin-Siemensstadt, Zentrallabor. d. Wernerwerks d. Siemens & Halske A.-G.) SRALIKS.

**Horacio Damianovich**, *Die wissenschaftlichen Forschungen im Gebiete der allgemeinen Chemie.* Zusammenfassender Vortrag über die Entw., die Methoden u. die gegenwärtigen Probleme der allg. Chemie. (An. Assoc. quim. argent. 24. 20—29. Juli 1936.) R. K. MÜLLER.

**G. P. Baxter**, **O. Hönigschmid** und **P. Lebeau**, *Sechster Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie.* (Glassnik chemisskog Drushtwa Kralewine Jugoslawije [Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie 7. 1—9. 1936. [Orig.: serb.]. — C. 1936. I. 3445. II. 5. 1833. 1937. I. 4.) R. K. MÜLLER.

**F. W. Aston**, **N. Bohr**, **O. Hahn**, **W. D. Harkins** und **G. Urbain**, *Erster Bericht der „Atom-Kommission der Internationalen Union für Chemie“.* (Glassnik chemisskog Drushtwa Kralewine Jugoslawije [Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie] 7. 10—14. 1936. [Orig.: serb.]. — C. 1936. II. 4081. 1937. I. 4.) R. K. MÜLLER.

\* **Wendell M. Latimer**, *Eine Erklärung der relativen Stabilitäten der Isotope der leichteren Elemente.* Die M. u. Ladung eines Isotops der leichteren Elemente läßt sich angeben im Falle der Atome gerader Kernladungszahl durch  $n\alpha$ -Teilchen zuzüglich 0, 1, 2 oder 3 Neutronen, im Falle von Atomen mit ungerader Kernladungszahl durch  $n\alpha$ -Teilchen zuzüglich  $H_1^1$ ,  $H_1^2$ ,  $H_1^3$  oder  $H_1^4$ . Für jedes Element galt bisher die Existenz oder Nichtexistenz aller dieser 4 möglichen Isotope als ein schwieriges Problem. Die Annäherungsberechnungen des Vf. zeigen jedoch, daß die Lsg. sehr einfach ist, u. daß die Möglichkeit besteht, mit Gewißheit festzustellen, welche Isotope stabil sind. Zur Ausführung dieser Berechnungen werden die experimentellen Energiebeziehungen zwischen dem Neutron u. den H-Isotopen in Termen der At.-Geww. herangezogen. Es wird von der Annahme ausgegangen, daß die Energien von  $H_1^1$ ,  $H_1^2$  u.  $H_1^3$  angenähert konstant bleiben, wenn diese Gruppen in Verb. mit  $\alpha$ -Teilchen in schwereren Kernen auftreten. Das Problem besteht dann in der Best. der Wrkg. der Kernladung auf den Übergang von H in Neutronen oder He durch die Emission von Positronen oder Elektronen. Aus der Darst. der Rkk. für die einzelnen Typen kann geschlossen werden, daß eine Zusammenfassung der Vorhersagen für diese verschied. Typen ein vollständiges Bild der Isotope der Elemente mit niedrigen Kernladungszahlen liefert. Die Energien sind groß genug, daß die Annäherungsberechnungen der COULOMBSchen Terme eine genaue qualitative Lsg. ergeben. Für die schwereren Elemente kann die Zus. nicht einfach in Termen der  $\alpha$ -Teilchen ausgedrückt werden. Die erste Ausnahme bildet  $Cl^{37}$ , welches dargestellt werden kann als 8  $\alpha$ -Teilchen zuzüglich  $H^5$  oder als 9  $\alpha$ -Teilchen

\*) Schwerer Wasserstoff vgl. auch S. 3274, 3280, 3282, 3290, 3294, 3315.

zuglich einem negativen Proton. Für schwerere Elemente werden die Strukturen noch komplexer. (Physic. Rev. [2] 51. 141. 15/1. 1937. Berkeley, Univ. of California.)

**Kenzo Okabe und Toshizo Titani**, *Über den Gehalt der atmosphärischen Feuchtigkeit an schwerem Wasser*. Vff. bestimmen die D. des W., das durch möglichst vollständige Kondensation der Luftfeuchtigkeit gewonnen wird. Die D. ist im Mittel einer Reihe von Proben, die bei verschied. Wetterlagen gesammelt wurden, um  $3,7 \cdot 10^{-6}$  niedriger als die von Vgl.-W., das durch Reinigung von gewöhnlichem Leitungswasser erhalten wird. Für die Einzelproben schwankt die D.-Differenz gegenüber dem Vgl.-W. zwischen  $-0,8$  u.  $-6,8 \cdot 10^{-6}$ . Die geringere D. der Luftfeuchtigkeit kann durch fraktionierte Dest. bei der Verdunstung erklärt werden, welche eine Verarmung an schwerem W. bewirkt. (Bull. chem. Soc. Japan 12. 11—15. Jan. 1937. Osaka, Univ., physikal.-chem. Labor. u. Schiomi Inst. f. physikal. u. chem. Forschung. [Orig.: dtsch.] REITZ.)

**J. L. Gabbard und Malcolm Dole**, *Eine Neubestimmung des Deuterium-Protiumverhältnisses in gewöhnlichem Wasser*. Bei den früheren Best. des Verhältnisses D/H in gewöhnlichem W. wurde die Schwierigkeit, die in einer Fraktionierung der Sauerstoffisotopen bei der Elektrolyse liegt, nur von JOHNSTON (C. 1935. II. 3741), MORITA u. TITANI (C. 1936. II. 1478) u. HALL u. JONES (C. 1937. I. 2083) erkannt u. vermieden. Auch ihre Messungen zeigten untereinander noch stärkere Abweichungen, als nach den experimentellen Fehlern bei der D.-Best. zu erwarten wäre. Die Unterschiede müssen daher in den Methoden begründet liegen, welche die verschied. Vff. anwandten, um das n. Sauerstoffisotopenverhältnis im W. zu erhalten, bzw. in den Korrekturen, welche sie für ein nicht n. Verhältnis anbrachten. Die Best. des relativen At.-Gew. von Sauerstoff in Luft u. in W. (z. B. DOLE, C. 1936. II. 2077) bietet eine neue Möglichkeit zur Vermeidung der genannten Schwierigkeit: Deuteriumfreier Wasserstoff wird mit Luftsauerstoff verbrannt u. die D. des Verbrennungswassers bestimmt. Aus ihr ergibt sich der D.-Unterschied, der von dem Deuteriumgeh. des gewöhnlichen W. herrührt durch Anbringung einer rechner. Korrektur für den Unterschied des At.-Gew. von Sauerstoff in Luft u. Wasser. — Der D-freie Wasserstoff wird durch fraktionierte Elektrolyse von gewöhnlichem W. erhalten. Eine größere W.-Menge wird hierzu teilweise elektrolysiert, der entweichende Wasserstoff getrocknet, mit Luftsauerstoff im Unterschluß (zur Vermeidung einer Fraktionierung der O-Isotopen) verbrannt u. das Verbrennungswasser wieder zur teilweisen Elektrolyse verwandt. Zum Leitendmachen des W. wird  $\text{Na}_2\text{O}_2$  genommen, weil es kein Deuterium enthält. Nach der 5. Elektrolysenstufe bleibt der D.-Unterschied des Verbrennungswassers gegenüber dem Ausgangswasser konstant  $-9,0 \gamma$ . Der D.-Unterschied von W., welches gewöhnlichen u. welches atmosphär. Sauerstoff enthält, ist im Mittel früherer Unterss.  $-6,4 \gamma$ , die Beseitigung des Deuteriums aus gewöhnlichem W. erniedrigt also seine D. um insgesamt  $15,4 \gamma$ , woraus sich das Verhältnis D:H in gewöhnlichem W. (W. aus dem Michigansee) in guter Übereinstimmung mit den Messungen von HALL u. JONES (l. c.) zu 1:6900 ergibt. — Vff. geben eine krit. Zusammenstellung der früheren Messungen des Deuterium-Protiumverhältnisses u. ihrer möglichen Fehler u. schließen daraus, das der bisher angenommene Wert etwas zu hoch ist. — Es werden Gleichgewichtskonstanten für Austauschrrk., bei denen  $\text{D}_2\text{O}^{16}$  u.  $\text{D}_2\text{O}^{18}$  beteiligt ist, berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 59. 181—85. Jan. 1937. Evanston, Illinois.) REITZ.

**Thomas O. Jones und Norris F. Hall**, *Das relative Atomgewicht von Sauerstoff aus Luft und Wasser bestimmt durch eine Austauschreaktion*. Im Gegensatz zu den früheren Methoden zur Best. des relativen At.-Gew. von Sauerstoff aus Luft u. W., welche sämtlich die Verbrennung von Wasserstoff mit verschied. Sauerstoffarten u. die elektrolyt. Entw. von Wasserstoff oder Sauerstoff in sich schließen, machen Vff. von der Einstellung des Gleichgewichtes  $2 \text{H}_2\text{O}^{16} + \text{O}_2^{18} = 2 \text{H}_2\text{O}^{18} + \text{O}_2^{16}$  bei  $1800^\circ$  Gebrauch. W.-Dampf wird mit einem Überschuß von Luft in Verss., die mehrere Tage dauern, immer wieder an einem glühenden Pt-Draht vorbeigeführt. Die Gleichgewichtskonstante der Rk. ist bei dieser hohen Temp. prakt. = 1, so daß nach Einstellung des Gleichgewichtes Luft- u. W.-Sauerstoff die gleiche Isotopenzus. haben. Es ergibt sich eine D.-Zunahme des W. von  $7,0 \gamma$  im Mittel, die sich bei erneuter Behandlung des W. auf dieselbe Weise nicht mehr erhöht u. dem Unterschied der Isotopenzus. von gewöhnlichem Luft- u. W.-Sauerstoff entspricht. Die Größe dieses Effektes stimmt überein mit den Ergebnissen anderer Autoren (z. B. DOLE, C. 1936.

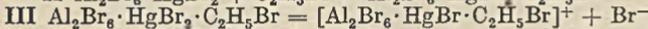
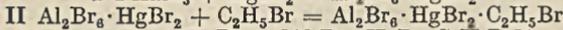
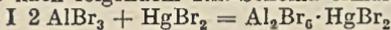
I. 2028. II. 2077). Bei einer Drahttemp. von 1500° ist das Gleichgewicht in 6 Tagen nicht erreicht, die Rk.-Geschwindigkeit ist also stark temperaturabhängig. (J. Amer. chem. Soc. 59. 259—61. 8/2. 1937. Madison, Wis.) REITZ.

**Josef Mattauch, Druckfehlerberichtigung:** Ein Doppelt-Fokussierungs-Massenspektrograph und die Massen von  $N^{15}$  und  $O^{18}$ . Berichtigung der in der Arbeit des Vf. (C. 1937. I. 2082) enthaltenen Berechnungen für die Dispersionsformel. (Physic. Rev. [2] 50. 1089. 1/12. 1936. Wien, Univ.) G. SCHMIDT.

**Arthur B. Lamb und Edwin B. Damon, Die Dissoziationskonstanten des als Säure wirkenden Diaquotetramminkobaltkations.** Vf. bestimmen die schon früher von BRÖNSTED u. VOLQVARTZ (C. 1928. II. 130) u. BRÖNSTED u. KING (C. 1928. I. 2057) gemessenen Dissoziationskonstanten des Diaquotetramminkobaltkations,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+++}$ , als Säure mit Hilfe der Glaselektrode bei Ggw. wechselnder Mengen NaOH.  $K_1 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^{++} \times [\text{H}^+]/[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+++}$  wird im Mittel zu  $4,80 \times 10^{-6}$ ;  $K_2 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+ \times [\text{H}^+]/[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^{++}$  zu  $5,0 \times 10^{-8}$  gefunden. Weiter ergibt sich, daß die Zers.-Geschwindigkeit des Ions direkt proportional zur Konz. an Dihydrodetramminionen ist, die jeweils im Gleichgewichtszustand der Lsg. vorhanden sind. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 59. 383—90. 8/2. 1937. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.) THILO.

**Ernst Bergmann, Waldensche Umkehrung bei Substitutionsreaktionen mit anorganischen Komplexverbindungen.** Vf. bemerkt zu der Arbeit von BAILAR, HASLAM u. JONES (C. 1937. I. 809), daß sich seine mit POLANYI u. SZABO (C. 1933. I. 2796) angegebene Theorie der WALDENSCHEN Umkehrung auf Substitutionen von polaren Bindungen durch Ionen bezog, u. daß Ersatz polarer Bindungen durch negative Ionen notwendig Inversion hervorrufen muß, während Ersatz durch positive Ionen entweder die Ausgangskonfiguration zurückliefert oder ein Racemat ergibt. Bei der Rk. von BAILAR u. Mitarbeitern findet ein solcher Ersatz aber nicht statt u. die Theorie ist daher nicht anzuwenden. An einigen Beispielen wird gezeigt, auf welche Substitutionsrkk. von Komplexverb. die Theorie anzuwenden ist. (J. Amer. chem. Soc. 59. 423. 8/2. 1937. Palestina Rehovoth. Daniel Sieff Research Inst.) THILO.

**J. J. Gorenbein, Die Kinetik der Komplexbildung in nichtwässrigeren Lösungen im Zusammenhang mit der Elektroleitfähigkeit.** Die Verfolgung der elektr. Leitfähigkeit des Syst.  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{HgBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  mit der Zeit ergab, daß die zu Beginn des Vers. gemessene spezif. Leitfähigkeit von  $1,039 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , nach 21 Tagen auf  $5,547 \cdot 10^{-3}$  ansteigt. Es wird angenommen, daß die Zunahme der Leitfähigkeit durch die Bldg. des 3-fachen Komplexes nach folgendem Rk.-Schema erklärt werden kann:



Die Berechnung der Rk.-Geschwindigkeitskonstante nach der Formel der monomol. Rk. ergab ein Mittelwert von  $K = 4,7097 \cdot 10^{-3}$ ; die Schwankungen sind nicht groß; bei der Zugrundelegung der bimol. Rk. werden aber ganz stark abweichende Werte erhalten, so daß auf den monomol. Verlauf der Rk. geschlossen werden darf. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1230—33. 1936. Kiew, Staatsuniv.) v. FÜNER.

**K. H. Geib, Atomreaktionen.** Zusammenfassende Besprechung: I. Allg. Teil. 1. Möglichkeiten der Erzeugung von Atomen. 2. Nachw. von Atomen. 3. Allg. Betrachtungen über Atomreaktionen. 4. Einige experimentelle Anordnungen zur Unters. von Atomreaktionen. — II. Vers.-Ergebnisse u. ihre Diskussion. 1. Wasserstoffatome. 2. Sauerstoffatome. 3. N-Atome. 4. Na-Atome. 5. Rkk. u. Halogenatome. — Literaturverzeichnis. (Ergebn. exakt. Naturwiss. 15. 44—105. 1936. Leipzig.) SKALIKS.

**\* Natalie Ssemenowa, Über die untere Entflammungsgrenze von Knallgasgemischen.** Vf. bespricht die früheren Arbeiten über die untere Entflammungsgrenze u. erklärt die schlechte Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Forderungen der Kettenrk.-Theorie von SSEMENOW durch den außerordentlich großen Einfl. der Gefäßwandungen u. der verschied. starken Aktivierung des Gefäßmaterials je nach der Vorbehandlung. Vf. arbeitet unter Bedingungen, die diesen Einfl. weitgehend ausschalten. Die Pyrexglasgefäße werden, bei Bedarf vor jeder einzelnen Rk., einem Schmelzprozeß unterworfen. Neben der Zahl der vorhergegangenen Verss. ist, bes. bei Temp.  $< 440^\circ$ ,

\* Vgl. S. 3291, 3304.

der Druck des Gasgemisches von Einfl. auf die Brauchbarkeit der Ergebnisse. Unter Beobachtung aller bekannten Umstände gelingt es Vf., die untere Entflammungsgrenzengrenze, auch bei relativ niedrigen Temp., im Bereiche zwischen 390 u. 564° zu messen, u. befriedigende Übereinstimmung mit der Beziehung von SSEMENOW:  $p_1 \cdot d = \text{const}$  ( $p_1$  krit. Entflammungsdruck,  $d$  Gefäßdurchmesser) zu erzielen. Die bei  $d < 15$  mm um 15—25% zu kleinen Konstanten führt Vf. auf Meßungenauigkeiten u. den relativ größeren Einfl. der Gefäßoberfläche zurück. Ferner wird die Übereinstimmung der Verss. mit der Theorie durch die Erfüllung der Gleichung  $p/T = a e^{E/RT}$  ( $E = 11\,000$  Cal) bestätigt. Bzgl. Einzelheiten, bes. über App. u. Meßmeth. wird auf das Original verwiesen. (Acta physicochim. URSS 6. 25—42. 1937. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.) ERBE.

**A. Biron** und **A. Nalbandjan**, *Die untere Grenze der Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff*. Vff. untersuchen den Einfl. eines indifferenten Gases (Ar) auf die untere Grenze der Rk. zwischen  $H_2$  u.  $O_2$ . Der zur Entflammung notwendige Schwellenwert des  $O_2 + H_2$ -Druckes sinkt mit steigendem Ar-Partialdruck, weil wegen der stärkeren Verdünnung weniger akt. Zentren an den Gefäßwänden zerstört werden. In Übereinstimmung mit den Verss. anderer Autoren erfüllen die Meßergebnisse bei bestimmter Vorbehandlung der Rk.-Gefäße (vgl. vorst. Ref.) die Gleichung  $p^2(H_2 + O_2) \cdot [1 + (a \cdot p_A/p(H_2 + O_2))] = \text{const}$ . Auch die Messungen über den Einfl. der Prozent. Zus. des  $O_2$ - $H_2$ -Gemisches auf die untere Rk.-Grenze bestätigen die Voraussagen der Theorie von SSEMENOW (vgl. SSEMENOW, Chemical kinetics and chain reactions, C. 1935. I. 910) (Acta physicochim URSS 6. 43—56. 1937.) ERBE.

**René Dubrisay**, *Einige neue Tatsachen über Oxydationsreaktionen und ihren Mechanismus*. Ref. über einen zusammenfassenden Vortrag des Vf. über die mit seinen Mitarbeitern SAINT-MAXEN u. EMSCHWILLER ausgeführten Unters. über die Oxydation von Hydrochinon u. Jodoform (vgl. C. 1930. I. 820. 1934. I. 2914). (Glassnik chemiskog Druschwa Kralewnie Jugoslawije [Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie] 7. 15—16. 1936. Paris. [Orig.: serb.] R. K. MÜLLER.)

**P. S. Schantarovitsch**, *Über die Kinetik der Oxydation von Hydriden in der Gasphase*. Teil II. *Die Oxydation des Phosphins*. (I. vgl. C. 1935. II. 3194.) Vf. untersucht die Abhängigkeit der Entflammungsbereiche von Phosphin-Sauerstoffgemischen von deren Zus. u. vom Gasdruck. Die untere u. obere Grenze nähern sich einander mit fallender Temperatur. Die beiden Kurven laufen in einem Punkte zusammen, der der niedrigsten Entflammungstemp. des betreffenden Gemisches entspricht. Die Messungen erfüllen befriedigend die Gleichung  $\lg p = (A/T) + B$  bzw.  $p = a e^{-E/RT}$  u. liefern für die Konstanten die Werte  $A = 650$ ,  $B = 3,9$ ,  $a = 7,9 \cdot 10^3$ ,  $E = 3050$ . (Acta physicochim. URSS 6. 65—70. 1937. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.) ERBE.

**B. Jacovlev** und **P. Schantarovitsch**, *Über die Kinetik der Oxydation von Hydriden in der Gasphase*. Teil III. *Die Oxydation des Schwefelwasserstoffs*. (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellten fest, daß frühere Autoren bei der Unters. der Oxydation von gasförmigem  $H_2S$  das Gebiet hoher Temp. u. niedriger Drucke nicht berührt haben, in dem ein dem Verh. des  $SiH_4$  u. des  $PH_3$  ähnliches Auftreten eines „halbinselförmigen“ Entflammungsbereiches zu erwarten wäre. Für die Verss. wird sorgfältig gereinigter  $H_2S$  (aus CaS) u. reiner, elektrolyt. dargestellter Sauerstoff verwendet. Bzgl. apparativer u. experimenteller Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. Die Unters. ergeben, daß außer der früher bekannten Rk.-Grenze zwei weitere bei sehr niedrigen Drucken existieren, die den schon bei  $PH_3$  u.  $SiH_4$  beobachteten „halbinselförmigen“ Verlauf zeigen. In diesem Bereich findet also Entflammung des Gemisches statt, während sie bei höheren Drucken erst oberhalb einer wesentlich höheren Grenze wieder in Erscheinung tritt, die sich jedoch mit steigender Temp. der oberen Grenze des ersten Entflammungsbereiches ständig nähert u. bei einem bestimmten Temp.-Punkt mit ihr ident. wird. (Krit. Temp.  $T_k'$ .) Änderung des Gefäßdurchmessers zeigt die von der Theorie von SSEMENOW geforderten Folgen: die untere Entflammungsgrenze fällt mit kleiner werdendem  $d$  u.  $T_k'$  steigt. Im Gegensatz zum Verh. von  $PH_3$  u.  $SiH_4$  liegt der Entflammungsbereich, ähnlich wie bei  $H_2$  u. CO, bei steigender  $O_2$ -Konz. im Bereiche niedrigerer Temp., wofür Vf. auf Grund der SSEMENOWschen Kettenrk.-Theorie eine ausführliche theoret. Begründung bringen. Außerhalb des eigentlichen Entflammungsbereiches, sowohl unter der unteren Grenze als auch über der oberen, finden langsame Rkk. statt. Auch in den kurzen Induktionsperioden vor den Entflammungen bes. in der Nähe der Grenzen finden Rkk. statt. (Acta physicochim. URSS 6. 71—94; J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 9. 112—31. 1937.) ERBE.

**M. Mudrovčić**, *Die photochemische Empfindlichkeit des Mercurinitrats*. (Bemerkungen zu der Abhandlung von Sreten Schlivitsch und Drage Nikolitsch.) (Vgl. C. 1936. II. 1113.) Unter Hinweis auf ältere photochem. Unters. vermißt Vf. nähere Angaben über das zur Bestrahlung verwendete Licht, die Trennung der verschied. Photoeffekte, die Reinheit des verwendeten Präp. usw. (Glassnik chemisskog Druschtwa Kralewine Jugoslawije [Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie] 7. 41—43. 1936. [Orig.: serb.; Ausz.: franz.] R. K. MÜLLER.

**S. Schlivitsch und D. Nikolitsch**, *Die photochemische Empfindlichkeit des Mercurinitrats*. (Erwiderung auf die Bemerkungen von Herrn M. Mudrovčić.) (Vgl. vorst. Ref.) (Glassnik chemisskog Druschtwa Kralewine Jugoslawije [Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie] 7. 43—44. 1936. [Orig.: serb.; Ausz.: franz.] R. K. MÜLLER.

**Gustav Holst**, *Die Hypothese von J. Franck über die photochemische Energiebilanz und ihre Anwendung auf einige reversible Oxydoreduktionsreaktionen*. Die Hypothese von J. FRANCK (vgl. C. 1926. II. 341), nach der die Summe der Anregungsenergie eines zweiatomigen Mol. ( $A B$ ) u. der Dissoziationsenergie des angeregten Mol. ( $A^* B$ ) gleich der Summe aus der Anregungsenergie des photoakt. Bestandteils ( $A$ ) u. der Dissoziationsenergie des n. Mol. ist, wurde bisher nur auf Halogene u. Halogenwasserstoffe angewendet. Vf. beweist die Gültigkeit der Hypothese an einigen Beispielen, die allg. formuliert werden können:  $A H_2 + h\nu \rightarrow A^* H_2 \rightarrow A^* + H_2$  u. bei denen das Oxydations- u. Red.-Potential von  $A H_2 \rightleftharpoons A + H_2$  bekannt ist. Das Absorptionsmaximum des Methylenblaus liegt bei  $\lambda \sim 665 \text{ m}\mu$ , das des Leukomethylenblaus bei  $\lambda \approx 380 \text{ m}\mu$ ; dem entsprechen die Energien  $N h\nu = 42 \text{ Cal/Einstein u. } N h\nu' = 74 \text{ Cal/Einstein}$ . Die Differenz von 32 Cal stimmt gut mit der elektrometr. gemessenen (31,5 Cal) überein. Für das Syst.  $C_6H_5NH \cdot NHSO_3^-$  ( $\lambda \approx 280\text{--}285 \text{ m}\mu$ ;  $N h\nu = 100 \text{ Cal/Einstein}$ ) —  $C_6H_5N: NSO_3^-$  ( $\lambda \approx 415 \text{ m}\mu$ ;  $N h\nu' = 68 \text{ Cal/Einstein}$ ) herrscht ebenfalls Übereinstimmung mit dem elektr. gefundenen Wert von  $\sim 30 \text{ Cal}$ . Für das Syst. Chinon-Hydrochinon ist die Dissoziationsenergie  $\sim 42 \text{ Cal/Mol}$ , das Chinon hat ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda \sim 435 \text{ m}\mu$ , das des Hydrochinons liegt bei  $\lambda \sim 270 \text{ m}\mu$ . Die Energiedifferenz ist danach  $106 - 66 = 40 \text{ Cal/Einstein}$ . Das Oxydations-Red.-Potential des Syst. Bernsteinsäure-Fumarsäure entspricht einer Dissoziationsenergie von  $\sim 30 \text{ Cal/Mol}$ . Den gleichen Wert erhält Vf. als Differenz der aus den Absorptionen ( $\lambda \approx 210 \text{ m}\mu$ ;  $\lambda' \approx 230 \text{ m}\mu$ ) berechneten Energien  $N h\nu = 135 \text{ Cal/Einstein u. } N h\nu' = 105 \text{ Cal/Einstein}$ . (Acta physicochim. URSS 6. 137—41. 1937. Lund [Schweden], Labor. f. allg. Chemie d. Univ.) ERBE.

**E. C. Baughan und R. P. Bell**, *Temperaturkoeffizienten bei der anionisch katalysierten Zersetzung von Nitramid*. Es wurde für Nitramid in wss. Lsg. bei 15, 25, 35 u. 45° die Zers.-Geschwindigkeit bestimmt mit den Anionen von Trimethyllessigsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Ameisensäure, Salicylsäure, Monochloressigsäure, o-Nitrobenzoesäure u. Dichloressigsäure als Katalysatoren. Es wurde gefunden, daß für alle Temp. die von BRÖNSTED aufgestellte Gleichung gültig ist; ebenso wird die ARRHENIUSsche Gleichung  $K_C = A e^{-E/KT}$  von jedem Katalysator erfüllt; in der Gleichung bedeutet  $K_C$  die katalyt. Konstante des Anions. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A. 158. 464—78. 15/1. 1937.) GOTTFRIED.

**Karl Nerz und Carl Wagner**, *Untersuchungen über die durch Ferrosalz induzierte Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und phosphoriger Säure*. Bei der FENTONschen Rk. tritt eine Oxydation von Weinsäure nur dann ein, wenn gleichzeitig Ferrosalze zugegen sind. Eine ähnliche Wrktg. wird vom Ferrosalz bei der Oxydation der  $H_3PO_3$  zur  $H_3PO_4$  ausgeübt. Bzgl. des Rk.-Verlaufes wird angenommen, daß Ferroion über geeignete Zwischenstufen ( $Fe^{IV}$ ) Sauerstoff aus dem  $H_2O_2$  auf  $H_3PO_3$  in beliebig oft wiederholbarer Rk.-Kette überträgt, dabei wird Ferroion zurückgebildet. Gleichzeitig geht Ferroion oder ein Zwischenprod. in Ferriion über, das nicht mehr zur O.-Übertragung befähigt ist u. Kettenabbruch bewirkt. Vff. verfolgen den Rk.-Ablauf durch Best. des Umsatzverhältnisses von  $H_2O_2$  zu Ferrosalz bei Veränderung der Konz. der einzelnen Rk.-Partner. Bei Anwesenheit von Luft wird beobachtet, daß die umgesetzte Menge  $H_2O_2$  zunächst etwa proportional der zugesetzten Ferrosalzmenge ansteigt u. dann einem Grenzwert zustrebt. Bei konstanter  $H_2O_2$ -Menge sind die Umsatzkurven nicht wesentlich von der Menge der  $H_3PO_3$  abhängig, sofern hieran Überschuß vorhanden ist. Erst bei geringem Überschuß werden die Umsätze kleiner. Das  $H_2O_2$  scheint nach den Verss. der Vff. eine bevorzugte Rolle für den Kettenabbruch zu spielen. Ein rasches Einbringen der Ferrosalzlsg. bedingt erhöhte Konz. der Kettenträger u. ermöglicht deren gegenseitige Vernichtung. Durch die Unters. der Rk. in Ggw. von Luft bzw.

Sauerstoff konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß Sauerstoff die Rk.-Ketten vorzugsweise abbricht. (Ber. dtsh. chem. Ges. 70. 446—49. 3/3. 1937. Darmstadt, Techn. Hochsch., Inst. für anorgan. u. physikal. Chemie.) WEIBKE.

**Ernest Baumgardt**, *Über die Absorption von Ultraschallwellen in Benzol.* (Vgl. C. 1937. I. 9.) Durch Messung des Strahlungsdruckes wurde der Ultraschallabsorptionskoeff.  $\alpha$  von Bzl. bei 22° bestimmt. Für die Frequenzen  $N = 867,5$  bzw. 1463 bzw. 2072 kHz wurde für  $\alpha/N^2 \cdot 10^{17}$  gefunden: 1205 (unsicher!) bzw. 888 bzw. 923 (die Meßfehler betragen etwa 10%). Die entsprechenden berechneten Werte dagegen betragen 8,66, sind also 100-mal kleiner. Der Unterschied zwischen Theorie u. Experiment kann nicht erklärt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 416—18. 8/2. 1937.) FUCHS.

**E. Hiedemann** und **K. H. Hoesch**, *Optische Untersuchungen von Ultraschallfeldern in Flüssigkeiten und Gläsern.* (Vgl. C. 1937. I. 511.) Bereits früher hatten HIEDEMANN u. ASBACH darauf hingewiesen, daß die zur Erzeugung von Ultraschallwellen benutzten Piezoquarze nicht kolbenförmig schwingen. Da es für genaue Schallgeschwindigkeitsmessungen von Bedeutung ist, die Schallamplituden an verschied. Stellen vor dem Quarz zu kennen, haben Vff. in Mitarbeit von **N. Seifen** u. **E. Schreuer** eine neue auf der Sichtbarmachung der Schallwellen beruhende Meth. zur Unters. der Amplitudenverteilung in Ultraschallfeldern entwickelt. Aufnahmen nach dieser Meth. in Fl. zeigen Feinstrukturen der Schallabstrahlung; die Unters. des Schallfeldes in Gläsern erklärt die große Zahl der in einem hochfrequent schwingenden Glasblock auftretenden elast. Wellen verschiedenster Richtung. Diese Meth. wird mit der von BÄR angegebenen, sowie mit der Beugungs- u. der Schatten-Schlierenmeth. verglichen. (Z. Physik 104. 197—206. 28/12. 1936. Köln, Univ., Abt. f. Elektrolytforsch.) FUCHS.

**L. Bergmann** und **H. J. Goehlich**, *Über eine sehr einfache Methode zum Nachweis von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten.* (Vgl. C. 1937. I. 208.) Die von jeder opt. App. freie Vers.-Anordnung ist folgende: Das divergente Licht einer 4-Wattlampe mit einem geraden Faden geht durch einen Tropf, in dem in einer Fl. mittels eines Quarzes Ultraschallwellen erzeugt werden, u. fällt dann senkrecht auf einen Schirm. Der Glühfaden liegt parallel zur Wellenfront der Schallwelle. Auf dem Schirm beobachtet man dann helle u. dunkle Streifen (vgl. die Photogramme für 1650 u. 3060 kHz in Xylol im Original). Daß es sich hierbei um eine reine Zentralprojektion der Schallwelle auf den Schirm handelt, konnte gezeigt werden, indem der Schirm parallel zur Lichtrichtung gestellt wurde. Diese Meth. kann zur Best. der Schallgeschwindigkeit in Fl. dienen. Mit fortschreitenden Ultraschallwellen wird nur ein einzelner heller Streifen erhalten, der zu beiden Seiten von 2 schmalen hellen Streifen begleitet ist. (Physik. Z. 38. 9—13. 1/1. 1937. Breslau, Univ., Physikal. Inst.) FUCHS.

**Arthur Haas**, *Elementare Physik.* Wien: Springer. 1937. (X, 204 S.) 8°. M. 4.80.

**Charles D. Hodgman**, *Handbook of chemistry and physics; a ready-reference book of chemical and physical data; 21st ed.* Cleveland: Chemical Rubber Pub. Co. 1936. (202 S.) 6.00.

**W. Walter Meißner**, *Chemischer Grundatlas. Ein Handb. f. geschichtl., techn., anorgan. u. allg. Chemie einschl. d. Mineralogie auf 30 Kt. 2. Aufl.* Leipzig: Univ. Verl. Noske. 1936. (XV, 95 S.) 22,5 × 25,5 cm. Kart. M. 2.85; Lw. M. 4.60.

### A., Aufbau der Materie.

**F. Hund**, *Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen.* (Vgl. C. 1937. I. 2111.) Zusammenfassender Bericht über die physikal. Verhältnisse der Materie unter sehr hohen Drucken u. Temp., wie sie im Innern der Sterne vorkommen: I. Die Zustandsbeziehung (Allgemeines; Ird. Drucke u. Temp.; Temp.-Gebiet der Ionisierung; Druckgebiet der Atomzerquetschung; Elektronengas; Neutronengas; Gebiet der Kernumwandlungen; Abweichungen vom thermodynam. Gleichgewicht; Strahlung). II. Andere physikal. Eig. (Energieinhalt; Elektrizitäts- u. Wärmeleitung; Absorption von Licht; Energietransport). III. Das Vork. sehr hoher Drucke u. Temp. (Planeten; Gewöhnliche Fixsterne; Dichte Sterne). — Literaturverzeichnis. (Ergebn. exakt. Naturwiss. 15. 189—228. 1936. Leipzig.) SKALIJS.

**Paulette Février**, *Die Ungenauigkeitsbeziehungen von Heisenberg und die Logik.* (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204. 481—83. 15/2. 1937.) HENNEBERG.

**René Dugas**, *Die physikalische Methode im Sinne von Duhem vor der Quantenmechanik.* Ausführungen von DUHEM aus dem Jahre 1906 werden im Sinne der Quantenmechanik interpretiert. (Rev. gén. Sci. pures appl. 48. 68—71. 15/2. 1937.) HENNEBERG.

**René Dugas**, *Das Axiom der Anfangsbedingungen und die Gesetzmäßigkeit in der Quantenmechanik.* Vf. erörtert den Einfl. der Unbestimmtheitsrelation, die eine genaue

Kenntnis der Anfangsbedingungen eines mechan. Syst. im klass. Sinne ausschließt, auf die in der Quantenmechanik möglichen Angaben über den späteren Zustand des Systems. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 22. 1318—29. 1936.) HENNEBERG.

**Wilhelm Holzapfel**, *Bemerkungen zur „statistischen Auffassung“ in der Quantenmechanik*. Vf. nimmt Stellung zur Frage von statist. u. kausaler Darstellung. Um die Frage nach der Gültigkeit der statist. Auffassung zu klären, wird eine Definition der statist. Ortsbest. eines Teilchens gegeben u. ihr die Definition determinist. Teilchenführung gegenübergestellt. Die statist. These ist, wie Vf. ausführt, nicht bewiesen, führt vielmehr zu einer gewissen Unstimmigkeit. (Z. Physik 104. 357—80. 3/2. 1937. Idar-Oberstein.) HENNEBERG.

**J. J. Placinteanu**, *Eigenschaften eines aus Elektronen bestehenden Photons*. Vf. zeigt, daß das von ihm gegebene Modell des Photons (C. 1937. I. 1883) der BOSE-EINSTEIN-Statistik genügt. Es gilt ferner der klass. Schwerpunktsatz; die Bewegung um den Schwerpunkt ist Null, da sich die Vereinigung von Elektron u. Positron unter Vernichtung der Ladungen vollzieht. Man kann auch mit Hilfe des Modells die BOHRsche Frequenzbedingung für die Anregungsstrahlung verstehen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 485—87. 15/2. 1937.) HENNEBERG.

**Jean Roubaud-Valette**, *Beziehungen zwischen der Polarisation eines Photons und den Spinen der Teilchen, die es zusammensetzen*. Nachw. der Korrespondenz von Spin in der DE BROGLIESchen oder Neutrinotheorie u. von Polarisation in der üblichen Theorie des Lichtes. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 483—85. 15/2. 1937.) HENNEBERG.

**N. S. Nagendra Nath**, *Neutrinotheorie des Lichtes*. Vf. weist darauf hin, daß die von FOCK (C. 1937. I. 1883) gefundene Unstimmigkeit in der Neutrinotheorie des Lichtes auf einer falschen Auswertung eines Ausdruckes der Form  $\infty - \infty$  beruht. (Nature [London] 139. 331. 20/2. 1937. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HENNEBERG.

**Karl T. Compton**, *Das Elektron: seine geistige und soziale Bedeutung*. Vortrag über die wissenschaftliche u. prakt. Bedeutung der Entdeckung des Elektrons. (Nature [London] 139. 229—40. 6/2. 1937. Mass. Inst. of Technology.) SKALIKS.

**A. Recknagel**, *Zur Theorie des Elektronenspiegels*. Eine Theorie des Elektronenspiegels u. seiner Fehler wird im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. C. 1937. I. 2540) entwickelt. Es wird eine prakt. Meth. zur Bahnberechnung angegeben, die bei beliebigem Abb.-Syst. Anwendung finden kann. Die elektr. Einzellinse wird als Beispiel durchgerechnet, wobei verfolgt wird, wie die Elektronenlinse in den Elektronenspiegel übergeht. Abgesehen vom allg. Wert für die theoret. Elektronenoptik haben die Rechnungen für das Problem der Intensitätssteuerung von Elektronenstrahlen (Fernsehröhre) u. -bündeln (Verstärkerröhre) Bedeutung. (Z. Physik 104. 381—94. 1937. AEG-Forschungsinst.) BRÜCHE.

**Maurice Cotte**, *Über Brechkraft und chromatische Korrektur der Elektronenlinse*. Elektronenopt. Abb.-Systeme sind nach SCHERZER (C. 1937. I. 2540) nicht chromat. korrigierbar. Vf. zeigt, daß sie auch bei relativist. Geschwindigkeiten Sammelsysteme sind u. chromat. nicht korrigiert werden können, falls der Brechungsindex nirgends verschwindet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 170—72. 18/1. 1937.) BRÜCHE.

**W. H. Furry**, *Ein Symmetrietheorem in der Positronentheorie*. In der Positronentheorie sind die Prozesse von bes. Bedeutung, bei denen das Auftreten der Elektronen u. Positronen nur vorübergehend ist, wie z. B. die Streuung des Lichtes durch ein COULOMB-Feld u. die Streuung des Lichtes durch das Licht. Die Berechnungen solcher Effekte können in den meisten Fällen wegen der bestehenden Verteilungssymmetrie zwischen Elektronen u. Positronen vereinfacht werden. Vf. liefert den Beweis für ein Theorem, welches das Auftreten solcher Vereinfachungen im allg. Falle vorhersagt. Es wird ferner auf einige erforderliche Modifikationen hingewiesen, wenn andere Wechselwirkungen als die gewöhnlichen elektr. Kräfte eingeführt werden. (Physic. Rev. [2] 51. 125—29. 15/1. 1937. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.) G. SCHMI.

**Jaques Solomon**, *Über die Diffusion des Lichtes durch Neutronen*. Die Diffusion des Lichtes durch Neutronen wurde bisher wegen der Abwesenheit der Neutronenladung als eine prakt. nicht bestehende Erscheinung betrachtet. Vf. zeigt, daß durch die FERMIsche Theorie des Neutrinos dieses Problem eine andere Behandlung erfährt. Nach dieser Theorie werden die schweren Teilchen (Protonen u. Neutronen) als eine kontinuierliche Wechselwrkg. mit einem virtuellen Elektronen- u. Neutrinofeld betrachtet, so wie in der gewöhnlichen elektromagnet. Theorie die geladenen Teilchen in kontinuierlicher Wechselwrkg. mit dem virtuellen Feld der Quanten sind. Wie in dieser Theorie ergeben sich daraus neue Übergangsmöglichkeiten, die im einzelnen

angeführt werden. Es besteht ferner die Möglichkeit des Energieaustauschs zwischen dem äußeren Feld u. dem Neutron. Da das äußere Feld ein konstantes magnet. Feld ist, kann dieser Energieaustausch in der Weise erklärt werden, daß dem Neutron ein bestimmtes magnet. Moment zugeschrieben wird. Da das äußere Feld von einer elektromagnet. Strahlung herrührt, wird die Diffusion des Lichtes durch das Neutron beobachtet. Für die untersuchte Erscheinung läßt sich immer eine bestimmte Schätzung angeben. Zusammenfassend kann geschlossen werden, daß die FERMISCHE Theorie die Bestätigung für die Diffusion des Lichtes durch die Neutronen liefert. Sie ist merklich größer als die Diffusion des Lichtes durch ein Proton nach der RAYLEIGH'schen Theorie. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 926—28. 9/11. 1936. Paris.) G. SCHMIDT.

**W. H. Zinn und Samuel Seeley**, *Erzeugung von Neutronen bei niedriger Spannung*. Die Verss. der Vff. erstrecken sich auf die Best., ob die Rk.  $D_1^2 + D_1^2 \rightarrow He_2^3 + n_0^1$  eine brauchbare Neutronenintensität bei Spannungen in der Größenordnung von 60 kV liefert. Die magnet. Analyse ergibt für  $H_2$  15—20% Protonen. Die Neutronenausbeute von einer  $D_2O$ -Eissschicht bei 60 kV ist ein Millicurie pro mAmp. eines positiven Ionenstromes. Neutronenintensitäten, die einer RaBe-Quelle von 500 Millicuries äquivalent sind, werden bei Verwendung von 0,5 mAmp. Ionen in einem scharf fokussierten Bündel erhalten. (Physic. Rev. [2] 50. 1101. 1/12. 1936. Columbia Univ.) G. SCHMIDT.

**H. Rausch von Traubenberg und H. Adam**, *Über die Rückstreuung von Neutronen und die Herstellung von Räumen mit erhöhter Neutronenkonzentration*. Inhaltlich ident. mit der C. 1937. I. 2325 referierten Arbeit. (Z. Physik 104. 442—47. 3/2. 1937. Kiel, Inst. f. Experimentalphysik.) G. SCHMIDT.

**L. Jackson Laslett**, *Die magnetische Streuung langsamer Neutronen*. Zur Prüfung der Frage, ob die großen Wrkg.-Querschnitte für die Streuung langsamer Neutronen durch Fe u. Ni zum Teil aus der ferromagnet. Natur dieser Elemente hervorgehen, wird ein Vgl. der Rückwärtsstreuung bei Zimmertemp. u. oberhalb des CURIE-Punktes ausgeführt. Mit einem Ag-Detektor der auftreffenden u. reflektierten Neutronen wird gefunden, daß  $\frac{2}{3}$  der Aktivität von der C-Gruppe der Neutronen hervorgerufen wird, u. daß die Differenz in der Streuung zwischen Ni u. Cu leicht nachgewiesen werden kann. Da eine merkliche Änderung in der Streuung durch Fe u. Ni nicht gefunden werden konnte, wenn die Temp. dieser Elemente über ihren CURIE-Punkten lagen, wird geschlossen, daß die Größe ihrer Streuungs-Wrkg.-Querschnitte nicht magnet. Ursprungs ist. Dieses Ergebnis schließt nicht aus, daß das Neutron ein magnet. Moment in der gleichen Größenordnung eines Kernmagneton besitzt. (Physic. Rev. [2] 51. 148. 15/1. 1937. California, Univ.) G. SCHMIDT.

**William D. Harkins, Martin D. Kamen, Henry W. Newson und David M. Gans**, *Neutron-Protonwechselwirkung: Die Streuung von Neutronen durch Protonen*. Aus 730 Protonenbahnen, die durch Zusammenstöße schneller Neutronen mit H-Kernen erzeugt worden sind, wird die Winkelverteilung bestimmt. Die Rückstöße werden in  $H_2$ ,  $C_2H_4$  u.  $H_2S$  bei Verwendung einer WILSON-Kammer u. 2 Kameras beobachtet. Die Kameras sind in einer Weise montiert, daß sie eine stereoskop. Projektion u. eine direkte Messung des Streuwinkels jeder Bahn ermöglichen. Es zeigt sich, daß die Intensitätsverteilung der Rückstoßprotonen ein Maximum in der Nähe von  $25^\circ$  aufweist. Die Verteilung auf die Winkeleinheit bezogen, zeigt in jedem Winkelbereich ein scharfes Maximum bei  $0^\circ$ . Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Verss. anderer Autoren scheint die Streuung nicht vom klass. Typ zu sein. Es werden die geometr. sowie statist. Faktoren angeführt, die zu einer Störung der Winkelverteilung führen können. Die Gegensätze in den Ergebnissen der Verss. anderer Autoren können durch diese Faktoren begründet sein. Anschließend wird das Verh. der aus den vorliegenden Verss. über die Neutron-Protonwechselwrkg. erhaltenen Verteilung vom Standpunkt der modernen Kerntheorien aus betrachtet. Der sowohl von den klass. als auch von den Quantentheorien bevorzugte Mechanismus des elast. Zusammenstoßes gleicher Kugeln kann nicht zur Erklärung der Verteilung herangezogen werden. Die vorliegende Verteilung stimmt mit der FERMISCHEN Erklärung für die Wirksamkeit der H-Kerne bei der Verlangsamung schneller Neutronen überein; sie zeigt jedoch eine noch höhere Wirksamkeit. (Physic. Rev. [2] 50. 980—91. 1/12. 1936. Chicago, Univ.) G. SCHMIDT.

**Hideki Yukawa**, *Elementare Berechnungen über die Verlangsamung von Neutronen durch eine dünne Schicht*. Vf. berechnet die Energieverteilung der Neutronen, die durch eine dünne H-enthaltende Schicht, deren Dicke klein ist im Vgl. mit der mittleren

freien Weglänge der auftreffenden Neutronen bestimmter Energie, verlangsamt werden. Folgende Fälle werden behandelt, wobei nur die einfache u. die doppelte Streuung berücksichtigt werden: 1. Senkrechter Einfall. Die Verteilungsfunktionen für langsame Neutronen nehmen hierbei mit abnehmender Energie zu. 2. Punktquelle. Die Verteilungsfunktion ist hierbei nahezu konstant. 3. Punktquelle u. Detektor auf einer Seite der Schicht. Die Verteilungsfunktion der Neutronen, die auf den Detektor nach Einfachstreuung auftreffen, ist auch hierbei nahezu konstant. Dieses Ergebnis wird mit dem Vers. verglichen. (Proc. phys.-math. Soc. Japan [3] 18. 507—18. Okt. 1936. Osaka, Imperial Univ. [Orig.: engl.] G. SCHMIDT.)

**A. I. Alchianian, A. I. Alchianow und B. S. Dzelepov**, *Die Untersuchung der künstlichen Radioaktivität*. Unter Verwendung der FERMISCHEN Angaben über die Halbwertszeiten u. der früheren Werte der Vff. für die oberen Grenzen der  $\beta$ -Spektren prüfen Vff. einige Schlussfolgerungen der FERMISCHEN Theorie des  $\beta$ -Zerfalls. Die Energie der  $\beta$ -Teilchen wurde durch magnet. Analyse gemessen, wobei die Teilchen mittels zweier GEIGER-MÜLLER-Zähler nachgewiesen wurden. Die Arbeitsweise der verwendeten Vers.-Anordnung wurde durch Messung der Grenze der  $\beta$ -Spektren einiger bekannter radioakt. Elemente, RaE u. Th (B + C + C'), geprüft. Untersucht wurden folgende radioakt. Substanzen: Radio-P<sup>32</sup><sub>15</sub>, Radio-Mn<sup>56</sup><sub>25</sub>, Radio-Br I, II u. III, Radio-Rh I, Radio-Ag, Radio-J, Radio-Ir u. Radio-Au. Mit Ausnahme der ersten wurden sämtliche radioakt. Substanzen als Ergebnis des Einfangs eines Neutrons durch den Kern der stabilen Isotope der entsprechenden Elemente erhalten. Die Rk. erfolgt um so intensiver, je niedriger die Energie der Neutronen ist. Aus diesem Grunde wurde als Neutronenquelle ein mit Be-Pulver u. 200—500 Millieuries Rn gefülltes Rohr benutzt, das im Mittelpunkt eines großen, mit W. gefüllten Gefäßes angeordnet war. Die zu untersuchenden Proben befanden sich in unmittelbarer Nähe der Strahlenquelle u. wurden während 3 Halbwertsperioden des sich ergebenden Radioelementes bestrahlt. Die durch Neutronenbeschießung erhaltenen radioakt. Substanzen hatten in einigen Fällen beträchtliche Dicke, was zu einer Störung der Verteilungskurve führen kann. Aus Kontrollmessungen ergibt sich, daß die Störung hauptsächlich im Gebiet niedriger Energie vorhanden ist, während die Spektren der Elektronen mit Energien größer als 400 eV aus der dicken Schichtprobe sich kaum von denen unterscheiden, die aus einer dünnen Quelle erhalten werden. (Physik. Z. Sowjetunion 10. 78—102. 1936. Leningrad, Physiko-Techn. Inst.) G. SCHMIDT.)

**Seishi Kikuchi, Hiroo Aoki und Kōdi Husimi**, *Emission von  $\beta$ -Strahlen aus Substanzen, die mit Neutronen beschossen werden*. Aus Verss. verschied. Autoren über die Beschießung von Substanzen mit Deutonen großer Energie wird geschlossen, daß keine  $\gamma$ -Strahlung höherer Energie als  $1 \cdot 10^6$  eV die D-D-Rk. begleitet. Die Verss. der Vff. mit GEIGER-MÜLLER-Zählern, deren Wände aus Al von 0,1 mm Dicke bestanden, lieferten jedoch entgegengesetzte Ergebnisse. Da jedoch die Energie der Elektronen nahezu gleich der Energie der sek. Elektronen der  $\gamma$ -Strahlen ist, die durch schnelle Neutronen in verschied. Elementen angeregt werden, kann angenommen werden, daß die Elektronen von  $\gamma$ -Strahlen herrühren, die in verschied. Teilen der Anordnung durch die Wrkg. der Neutronen angeregt werden. Zur Prüfung dieser Frage wird eine Anordnung benutzt, bei der die sek. Effekte auf ein Minimum herabgesetzt werden. Aus diesen Verss. geht hervor, daß die fragile Strahlung nicht einem sek. Ursprung zugeschrieben werden kann. Die Absorptionskurve der  $\beta$ -Strahlen zeigt an, daß die meisten Elektronen eine Energie geringer als  $1,0 \cdot 10^6$  V besitzen, während sich bei einem kleinen Teil dieser Elektronen die Energie bis zu  $1,5 \cdot 10^6$  V erstreckt. Zur Erklärung dieses Ergebnisses werden 2 Möglichkeiten herangezogen: 1. Die  $\gamma$ -Strahlen werden bei der D-D-Rk. emittiert oder 2. die  $\beta$ -Strahlen werden unter der Wrkg. schneller Neutronen aus den Substanzen, aus denen der Zähler einschließlich der Pb-Bedeckungen konstruiert ist, emittiert. Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten werden Pb- u. Al-Absorber von 2 cm Dicke zwischen die Schicht u. den Zähler gebracht. Die Abnahme der Entladungsgröße des Zählers spricht für die zweite Möglichkeit. Anschließend wird die Änderung der Zahl der Ausschläge untersucht, wenn die 0,5 mm dicke Pb-Bedeckung durch Schichten von C, Al, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd u. Pb von etwa 0,5 g/qcm Dicke ersetzt wird. Diese Dicke reicht aus, um die  $\beta$ -Strahlen mit einer Energie geringer als  $1,3 \cdot 10^6$  V abzubremesen. In jedem Falle wird ein gleicher Effekt beobachtet, der ziemlich langsam mit der Kernladungszahl zunimmt, während die Energie der Neutronen innerhalb des experimentellen Fehlers ziemlich konstant bleibt. Bei der Erklärung dieser Erscheinung wird der Effekt der gewöhnlichen indu-

zierten Radioaktivität ausgeschlossen, da eine nach der Beschießung verbleibende Aktivität nicht beobachtet werden konnte. Als einzige mögliche Erklärung bleibt die Anregung des Kerns durch schnelle Neutronen u. die darauf folgende Emission von Außenelektronen durch inneren Austausch. Aus der geringen Abhängigkeit des Effektes von der Kernladungszahl ergibt sich jedoch, daß auch diese Erklärung ungeeignet ist. Es müssen daher einige neue Typen der Wechselwrkg. des Neutrons mit Atomen angenommen werden, wie z. B. die direkte Wechselwrkg. der Neutronen mit dem gebundenen Elektron oder die Zertrümmerung eines Neutrons in ein Elektron u. ein Proton im Kernfeld. Der Wrkg.-Querschnitt des Prozesses wird in der Größenordnung von  $10^{-25}$  qcm für die leichten Elemente u. von  $10^{-24}$  qcm für die schweren Elemente geschätzt. Diese Werte sind viel höher, als sie sich nach den bestehenden Theorien ergeben. (Nature [London] **138**. 841. 14/11. 1936. Osaka, Imp. Univ.) G. SCHMI.

**J. Reginald Richardson und Franz N. D. Kurie**, *Die von künstlich erzeugten radioaktiven Substanzen emittierten Strahlungen*. II. *Die  $\gamma$ -Strahlen von verschiedenen Elementen*. (I. vgl. C. 1936. II. 744.) Vff. behandeln eine Meth. zur Messung der Energie u. der relativen Intensität der  $\gamma$ -Strahlen, die von leichten radioakt. Elementen emittiert werden. Die Meth. hängt von der Messung der Momentverteilung der COMPTONSchen Rückstoßelektronen ab, die von einem dünnen Glimmerstrahler in einer Nebelkammer, die sich in einem Magnetfeld befand, ausgesandt werden. Im Energiebereich von 0,5 bis  $5 \cdot 10^6$  eV umfaßt die Verteilung nur jene Elektronen, deren Anfangsgeschwindigkeit einen Winkel von weniger als  $10^0$  mit der Richtung des auftreffenden  $\gamma$ -Strahls hervorruft. Die theoret. Verteilungskurven zeigen eine mittlere Halbwertbreite von etwa 250 kV an. Die erhaltenen experimentellen Werte sprechen für die Gültigkeit der Theorie. Nach dieser Meth. werden die  $\gamma$ -Strahlungen von  $\text{Ar}^{41}$ ,  $\text{Na}^{24}$  u.  $\text{N}^{13}$  untersucht. Die Ar-Strahlung scheint monochromat. mit einer Energie von  $1,37 \cdot 10^6$  eV zu sein. Na emittiert 3 Linien von 0,95, 1,93 u.  $3,08 \cdot 10^6$  eV, welche wahrscheinlich untereinander in Beziehung stehen. Ebenfalls wurde die Zweiquanten-Vernichtungsstrahlung von den Positionen von Radio-N bei der Nachprüfung bei  $0,51 \cdot 10^6$  eV gefunden. (Physic. Rev. [2] **50**. 999—1006. 1/12. 1936. Berkeley, California Univ.) G. SCHMIDT.

**Arthur H. Snell**, *Ein neues radioaktives Isotop des Fluors*. Wird Ne-Gas mit  $5 \cdot 10^6$  V Deutonen beschossen, so wird ein akt. Prod. gebildet, welches positive Elektronen emittiert u. mit einer Halbwertszeit von  $112 \pm 4$  Min. zerfällt. Diese akt. Substanz verhält sich chem. wie F. Da es jedoch keines der beiden bekannten Radio-F  $\text{F}^{17}$  u.  $\text{F}^{20}$  ist, so muß es  $\text{F}^{18}$  sein. Die Bldg. von  $\text{F}^{18}$  wird durch folgende Rk. beschrieben:  $\text{Ne}_{10}^{20} + \text{H}^2 \rightarrow \text{F}^{18} + \text{He}^4$ .  $\text{F}^{18}$  geht beim Zerfall in das stabile Isotop  $\text{O}^{18}$  über. Die Absorptionsmessungen der Positionen zeigen an, daß sie ein Energiemaximum bei etwa 500 kV haben. (Physic. Rev. [2] **51**. 143. 15/1. 1937. California, Univ.) G. SCHMI.

**Harold Walke**, *Die bei der Deutonenbeschießung in Calcium induzierte Radioaktivität*. Mit  $5,5 \cdot 10^6$  V-Deutonen beschossene Kalkspatkrystalle haben sich als stark radioakt. erwiesen. Es werden mehrere Halbwertszeiten beobachtet. Die chem. Analysen zeigen an, daß die hauptsächlichste Aktivität von Sc-Isotopen herrührt. Der Zerfall der schwachen Ca-Aktivität zeigt nur eine Halbwertsperiode von  $2,3 \pm 0,3$  Stdn., wogegen Sc Halbwertszeiten von  $53 \pm 3$  Min.,  $4,0 \pm 0,1$  Stdn. u.  $52 \pm 2$  Stdn. aufweist. Es besteht die Möglichkeit, daß die beobachteten Isotope  $\text{Sc}^{41}$ ,  $\text{Sc}^{43}$  u.  $\text{Sc}^{44}$  sind, die durch Rkk. des Typs:  $\text{Ca}^N + \text{H}^2 \rightarrow \text{Sc}^{N+1} + n^1$  hervorgerufen worden sind. Die 4-Stdn.-Halbwertszeit rührt wahrscheinlich vom  $\text{Sc}^{43}$  her. (Physic. Rev. [2] **51**. 143. 15/1. 1937. California, Univ.) G. SCHMIDT.

**Robert J. Walen und Maurice E. Nahmias**, *Untersuchung des negativen Protons und einiger künstlicher Radioaktivitäten*. Im Verlauf von Zertrümmerungsverss. durch Neutronen wird nach der Emission negativer Protonen gesucht. Nach der Isotopentabelle ergeben sich folgende für diese Emission geeignete Rkk.:  $\text{B}_5^{11} + n_0^1 \rightarrow \text{C}_6^{11} + \pi_{-1}^1$  (negatives Proton).  $\text{C}_6^{11}$  besitzt eine Emission von negativen Protonen mit einer Halbwertszeit von 21 Min.;  $\text{Mg}_{12}^{20} + n_0^1 \rightarrow \text{Al}_{13}^{20} + \pi_{-1}^1$ . Die Halbwertszeit von Al beträgt 7 Sekunden. Bei der ersten Rk. wurden 200 g B mit einer Rn + Be-Quelle von 800 Millicuries während 1 Stde. bestrahlt. Bei der Unters. der kurzen Halbwertszeit in B wurde folgende Rk. als wahrscheinlich angenommen:  $\text{B}_5^{11} + n_0^1 \rightarrow \text{Li}_3^8 + \text{He}_2^4$ . Anschließend wird die Radioaktivität von Li mit einem Li-Zylinder von 3 mm Dicke u. einer Strahlenquelle von 330 Millicurie gemessen. Die beobachtete Halbwertszeit beträgt  $0,75 \pm 0,05$  Sekunden. Es liegen Anzeichen dafür vor, daß die Rk. durch Neutroneneinfang vor sich geht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **203**. 1149—51. 30/11. 1936. Paris.) G. SCHMIDT.

**L. A. Delsasso, W. A. Fowler und C. C. Lauritsen**, *Die Energie und Absorption der  $\gamma$ -Strahlung aus Lithium, das mit Protonen beschossen wird.* Nebelkammerunters. der Paare u. Einzelteilchen, die von einem dünnen Pb-Streuer durch die  $\gamma$ -Strahlung aus  $\text{Li}^+ + \text{H}^1$  ausgelöst werden, bestätigen die Existenz einer starken Linie bei angenähert  $17 \cdot 10^6$  eV. Außerdem sind Anzeichen für eine Linie bei angenähert  $14 \cdot 10^6$  eV vorhanden, deren Intensität nicht mehr als 25% der Gesamtstrahlung beträgt. Die parallele Ausrichtung des Bündels vermindert merklich die Anzahl der Einzelpositronen u. der Elektronen niedriger Energie, die aus dem Streuer kommen, ohne jedoch die Zahl der Paare zu verändern. Die Energieverteilung der COMPTON-Elektronen ist in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen der KLEIN-NISHINA-Theorie. Zur Messung des Absorptionskoeff. der Strahlung werden die Nebelkammeraufnahmen mit einem 1,0 cm dicken Pb-Absorber ausgeführt, der abwechselnd innerhalb oder außerhalb des Bündels, das auf den Streuer trifft, angebracht wird. Die Gesamtzahl der beobachteten Paare nimmt von 328 ohne Absorber auf 194 mit Absorber im Bündel ab, wogegen die Zahl der Paare über  $15 \cdot 10^6$  eV von 233 auf 122 abnimmt. Der Gesamtabsorptionskoeff. in Pb der ungeänderten Strahlung, die Paare über  $15 \cdot 10^6$  eV erzeugt, ist  $0,66 \pm 0,09 \text{ cm}^{-1}$ . (Physic. Rev. [2] 51. 143. 15/1. 1937. California, Inst. of Technology.) G. SCHMIDT.

**W. R. Smythe und A. Hemmendinger**, *Das radioaktive Isotop von Kalium.* Unter Verwendung eines Massenspektrometers hoher Intensität werden die Proben der 3 K-Isotope  $\text{K}^{39}$ ,  $\text{K}^{40}$ ,  $\text{K}^{41}$  getrennt. Diese Intensitätsmessungen werden durch Verss. mit GEIGER-MÜLLER-Zählern geprüft. Der Vgl. mit Zählungen an ausgewogenen Proben von KCl zeigt an, daß  $\text{K}^{40}$  für die  $\beta$ -Teilchen niedriger Energie verantwortlich ist u. sehr wahrscheinlich auch für die  $\beta$ -Teilchen hoher Energie. (Physic. Rev. [2] 51. 146. 15/1. 1937. California, Inst. of Technology.) G. SCHMIDT.

**Robert Jagitsch**, *Über die Anwendung der Hahn'schen Emaniermethode zur Untersuchung von Reaktionen im festen Zustand.* III. Mitt. (II. vgl. C. 1936. II. 2666.) Vf. untersuchte die Bldg. von  $\text{PbSiO}_3$  aus  $\text{PbO}$  u.  $\text{SiO}_2$  zwischen  $500$  u.  $700^\circ$ . Das Emaniervermögen (EV.) von gefällter, mit Radiothor indizierter  $\text{SiO}_2$  fällt mit der Dauer der Erhitzung nur um  $5$ – $8\%$ . Für äquimol. Mischung von  $\text{PbO}$  u.  $\text{SiO}_2$  wurden die EV.-Zeitkurven für verschied. Tempp. aufgenommen. Bei  $500^\circ$  stimmte die EV.-Kurve mit der von reinem  $\text{SiO}_2$  fast überein, bei  $700^\circ$  dagegen sank das EV. bereits nach 20 Min. auf ca.  $5\%$  des Anfangswertes. Als Maß für die Rk.-Geschwindigkeit nimmt Vf. die zeitliche Änderung des EV. an. Es zeigte sich, daß die Rk. von der ersten Ordnung war, u. daß sie in den ersten 20 Min. nach einer größeren Geschwindigkeitskonstante verlief als später. Die verschied. Rk.-Geschwindigkeitskonstanten wurden berechnet. Bei Beginn der Erhitzung ist die Diffusion des  $\text{PbO}$  zur Oberfläche des  $\text{SiO}_2$  maßgebend, u. später die Diffusion des  $\text{PbO}$  durch das gebildete  $\text{PbSiO}_3$ . (Z. physik. Chem. Abt. B 33. 196–200. Juli 1936. Wien, I. Chem. Inst.) WINKLER.

**Gottfried v. Droste**, *Über die Bremsstrahlung der  $\beta$ -Strahlen des Ra E.* Vf. untersucht die Eigen- $\gamma$ -Strahlung des RaE sowie die von seinen  $\beta$ -Strahlen in Elementen verschied. Ordnungszahl erregte Bremsstrahlung mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr. Aus dem nahezu gleichen Verlauf der in Pb bis zu  $3\%$  ihrer Anfangsintensität gemessenen Absorptionskurven der  $\gamma$ -Strahlung des RaE u. der von dessen  $\beta$ -Strahlen in Graphit, Ni, Au u. Pb erzeugten Bremsstrahlung folgt: 1. Die spektrale Zus. der Bremsstrahlung ist unabhängig von der Kernladungszahl Z. 2. Die  $\gamma$ -Strahlung des RaE weist die gleiche Zus. auf wie die Bremsstrahlung seiner  $\beta$ -Strahlen u. muß als innere Bremsstrahlung angesehen werden. Aus dem Vgl. der von einem 0,5 mm dicken Pb-, einem 1,1 mm dicken Glas- u. einem 3,5 mm dicken Graphitzylinder emittierten Bremsstrahlung folgt für die Wahrscheinlichkeit der Bremsstrahlerzeugung am Atomkern die Gültigkeit eines  $Z^2$ -Gesetzes. Die an dünnen Folien von Cellophan, Al, Ni, Cu, Ag u. Au gewonnenen Ergebnisse lassen dagegen keine so gute Übereinstimmung erkennen. Aus den Absorptionskurven wird durch Analyse die spektrale Verteilung der Bremsstrahlung gewonnen u. hieraus unter Berücksichtigung der Zählrohrempfindlichkeit die absol. Ausbeute erhalten. Ein Vgl. mit der nach BETHE u. HEITLER berechneten ergibt etwa einen Faktor 1,4 zu wenig. Für RaE wird der Bruchteil der Energie, der beim  $\beta$ -Zerfall in Form innerer Bremsstrahlung in Quanten mit einer Energie  $> 0,3 \text{ mc}^2$  ausgestrahlt wird, zu etwa  $0,4\%$  der mittleren Energie von  $340 \text{ ekV}$  der  $\beta$ -Strahlen abgeschätzt. (Z. Physik 104. 335–56. 3/2. 1937. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. für Chemie.) G. SCHMIDT.

**Johannes Julfs und Viktor Masuch**, *Die Ionisierung durch Gamma- und Höhenstrahlen in verschiedenen Gasen.* Es werden mit ein u. demselben Strahlungsapp. die Ionisierungsstärken von radioakt.  $\gamma$ - u. Höhenstrahlen in den Edelgasen sowie in  $H_2$ , Luft,  $O_2$  u.  $CO_2$  gemessen. Während die harten Komponenten der Höhenstrahlung durchaus dichteproportional ionisieren, steigt die Ionisierungsstärke bei radioakt. Strahlung in Gasen wachsender D. mehr an, als dem D.-Verhältnis entsprechen würde. Diese Tatsache läßt die Möglichkeit zu, durch Verwendung zweier Ionisationskammern verschied. Gasfüllungen die beiden Strahlenarten voneinander zu unterscheiden. Damit sollte das Verh. von Sperrschichten in der Atmosphäre näher geprüft werden. Die Unterschiede der für die untersuchten Nichtedelgase auf gleiche D. bezogenen Ionisierungsstärken werden durch einen Einfl. des Wiedervereinigungskoeff. der Ionen zu erklären versucht. (Z. Physik 104. 458—67. 3/2. 1937. Berlin, Univ., Inst. für Höhenstrahlenforschung.) G. SCHMIDT.

**A. K. Das**, *Das Geheimnis der Höhenstrahlung.* Vf. gibt einen kurzen Überblick von der Entdeckung der Höhenstrahlung u. von den nach verschied. Methoden an den verschied. Orten der Erde ausgeführten Messungen dieser Strahlung. (Sci. and Cult. 2. 121—23. Sept. 1936. Agra, Upper Air Observatory.) G. SCHMIDT.

**N. Ivanova**, *Über die Reichweiten der Teilchen, die die Schauer der durchdringenden Strahlen bilden.* Aus der ROSSISCHEN Kurve läßt sich die Zahl der Schauer bestimmend, die pro Zeiteinheit in einer bestimmten Schicht als Funktion der Schichtdicke angeregt werden. Die Beobachtungen werden mit GEIGER-MÜLLER-Zählern in Dreieckschaltung durchgeführt. Zur Best. der Absorption oder der Reichweiten der Teilchen, die die Schauer bilden, werden zwischen der Pb-Platte, deren Dicke dem Maximum der ROSSISCHEN Kurve entspricht, u. der Zählergruppe, die die aus der Pb-Platte kommenden Schauer registrieren, Al-Folien eingeschaltet. Die Anzahl der in Al erzeugten Schauer ist geringer als für Pb. Der Verlauf der Kurve des Effektes in Abhängigkeit von der Al-Dicke wird im wesentlichen durch die Absorption der Schauer bestimmt, die in Pb gebildet werden u. das Al durchqueren. Aus der Kurve lassen sich sofort Angaben gewinnen über die Absorption, welche die in der Pb-Platte erzeugten Schauer in Al erleiden. Der Unterschied zwischen den Schauern, die von Pb kommen, u. denen, die von Al herrühren, kann als willkürlich betrachtet werden. Eine Kurve, die sich auf eine solche Unterscheidung stützt, würde nur eine grobe Annäherung der Absorptionskurve der Schauer liefern. Zusammenfassend wird festgestellt, daß die vom Vf. mitgeteilten Ergebnisse im Widerspruch zu der GEIGER-FÜNFERSCHE Annahme stehen. Das von ROSSI vorgeschlagene Schema genügt nicht zur Erklärung der Übergangskette, deren Mechanismus als sehr komplex betrachtet werden muß. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 1936. IV. 49—52. Leningrad, Physiko-Techn. Inst.) G. SCHMIDT.

**R. A. Millikan, H. V. Neher und S. K. Haynes**, *Präzisionsmessungen der Höhenstrahlen innerhalb 1 oder 2% am Ende der Atmosphäre.* Zur genauen Best. der Höhenstrahlenintensitäten bis zu einer Höhe von 98,3% des Weges bis zum Ende der Atmosphäre, wo der Druck 12,9 mm Hg beträgt, werden selbstregistrierende Ar-gefüllte Elektroskope mittels Lotballons in die Stratosphäre gesandt. Die Ionisation innerhalb dieser Elektroskope geht durch ein bestimmtes Maximum bei 47,6 mm Hg u. fällt um 22% bei Erreichung einer Höhe, wo der Druck 12,9 mm Hg beträgt. Diese Ergebnisse in Verb. mit ähnlichen genauen Messungen der Änderung der Höhenstrahlenintensität als eine Funktion der Breite sowohl am Meeresspiegel, als auch in Höhen von etwa 7000 m zeigen an, daß die atmosphär. Höhenstrahlenionisation nicht in merklichem Maße durch einfallende Protonen erzeugt wird, u. daß das OPPENHEIMER-BETHE-HEITLERSCHE Gesetz der Kernabsorption nicht für einfallende Elektronen von einigen  $10^9$  eV Energie gilt. (Physic. Rev. [2] 50. 992—98. 1/12. 1936. Pasadena, Norman Bridge Labor. of Physics.) G. SCHMIDT.

**Ludwig Jánossy**, *Über einen möglichen Einfluß des Magnetfeldes der Sonne auf die in Erdnähe beobachtete Höhenstrahlung.* Unter der Voraussetzung, daß die Sonne ein magnet. Dipolfeld von  $1,7 \cdot 10^{34}$  Gauß-cem besitzt, kann die Erde von Höhenstrahlenkorpuskeln mit Energien kleiner als  $3,9 \cdot 10^9$  eV überhaupt nicht, mit Energien kleiner als  $2,3 \cdot 10^{10}$  eV nur aus bestimmten Richtungen erreicht werden. Die so gefundene untere Grenze des Höhenstrahlenspektr. folgt auch aus einer unabhängigen Betrachtung über den Breiteneffekt der Höhenstrahlung. Nach den Betrachtungen des Vf. ist das Sonnenmagnetfeld imstande, sofern es in der vorausgesetzten Form existiert, auf der Erde eine MEZ-Periode der Strahlungsintensität hervorzurufen. (Z. Physik 104. 430—33. 3/2. 1937. Berlin, Univ., Inst. f. Höhenstrahlenforschung.) G. SCHMIDT.

**Hannes Alfvén**, *Ein kosmisches Cyclotron als ein Höhenstrahlengenerator?* Zur Erklärung der großen Energie der Höhenstrahlung versucht Vf. zu zeigen, daß ein Doppelstern ein großes Cyclotron bilden kann, welches Strahlen mit Energien in der richtigen Größenordnung liefert. Die unter verschied. Voraussetzungen durchgeführten Berechnungen führen zu einem Energiewert von  $10^{11}$  eV, welcher in der Größenordnung der Energie der Stöße liegt. (Nature [London] **138**. 761. 31/10. 1936. Upsala, Univ.) G. SCHMIDT.

**Hans Kopfermann**, *Die Bestimmung von Kernmomenten mit Hilfe der Molekularstrahlmethode*. Zusammenfassender Bericht: I. Ablenkungsverss. an Kanalstrahlen. 1. Magnet. Moment des  $H_2$ -Mol. bei niedrigen Temperaturen. 2. Ablenkungsmethode. 3. Experimentelle Anordnung. 4. Meßergebnisse (reines p- $H_2$ ; gewöhnliches  $H_2$ -Gemisch; reines  $D_2$ ). — II. Ablenkungsverss. an Atomstrahlen. 1. Wirksames magnet. Gesamtmoment eines Atoms im  $^2S_{1/2}$ -Zustand bei verschied. Kopplung. 2. Best. der Kernquantenzahl  $J$ . 3. Best. der Hyperfeinstrukturaufspaltungsenergie  $\Delta W$ . 4. Berechnung des magnet. Kernmomentes  $\mu_K$  aus  $\Delta W$ . 5. Vorzeichenbest. von  $\mu_K$ . — III. Diskussion der Ergebnisse. — Literaturverzeichnis. (Ergebn. exakt. Naturwiss. **15**. 229—61. 1936. Berlin-Charlottenburg.) SKALIKS.

**M. Renninger**, *Verstärkung schwacher und Vortäuschung verbotener Röntgenreflexe durch „Umweganregung“*. Vf. machte die Beobachtung, daß das Reflexionsvermögen des Diamanten für den „verbotenen“ (2 2 2)-Reflex eine starke Abhängigkeit vom Einfallszimut aufweist. Dreht man bei festgehaltenem Eintrittsglanzwinkel die reflektierende Oktaederseite in sich selbst, so treten bei bestimmten Azimuten in 6-facher Periodizität scharfe Intensitätsmaxima auf, von denen die größten das n. (2 2 2)-Reflexionsvermögen auf das 10—20-fache erhöhen. — Eine nähere Verfolgung der Erscheinung zeigt, daß die Azimute, unter denen diese Verstärkung auftritt, solche sind, bei denen außer der untersuchten „Hauptreflexion“ noch eine „Nebenreflexion“ gleichzeitig entsteht. Es handelt sich also um ein Gegenstück zu der bekannten Erscheinung der „Aufhellung“, bei der für solche Azimute gerade das Gegenteil erfolgt, nämlich Schwächung des Hauptreflexes durch die dem Primärstrahl vom Nebenreflex entzogene Leistung. — Die Erklärung der hier vorliegenden Verstärkung findet sich in einer „Umweganregung“, die bei schwachen Reflexen den Leistungsverlust durch die Aufhellung bei weitem überwiegen kann: Der bei bestimmten Azimuten neben dem Hauptreflex — (2 2 2) im vorliegenden Fall — noch angeregte Nebenreflex, etwa (3 1 1), kann erhebliche Intensität besitzen. Betrachtet man diesen als einen zweiten Primärstrahl, so kann er an der Fläche (2 2 2) — (3 1 1) = ( $\bar{1}$  1 1) ebenfalls in die Richtung von (2 2 2) reflektiert werden. Da diese Interferenz, von der Ordnung ( $\bar{1}$  1 1), ebenfalls stark ist, kann durch solche Umweganregung der sonst schwache Reflex (2 2 2) bedeutend an Intensität gewinnen. — Es wurde experimentell nachgewiesen, daß auf diese Weise sogar „verbotene“ Reflexe erzeugt werden können, so z. B. (2 0 0) des Diamanten. Außer diesem scheinbaren Auftreten verbotener Reflexe sind wesentliche Intensitätsfälschungen erlaubter schwacher Reflexe bei Pulveraufnahmen möglich. Solche Intensitätsfälschungen sind aber auch bei Einkristallmessungen von nicht zu unterschätzender Wahrscheinlichkeit. (Naturwiss. **25**. 43. 15/1. 1937. Stuttgart, Inst. f. theoret. Physik d. Techn. Hochsch.) SKALIKS.

**Robert J. Moon** und **William D. Harkins**, *Elektronische Analyse einiger Oberflächen mit langsamen Elektronen*. Nach der Methode des konstanten Einfallwinkels werden mit langsamen Elektronen die Beugungserscheinungen an verschied. Oberflächen untersucht. — Oleinsäure erzeugte 3 breite Maxima, entsprechend einem Abstände von 3,2 Å. Der große Abstand von 45 Å wurde bei flachem Elektroneneinfall gefunden. — Den Maxima bei Reflexion an der (1 0 0)-Spaltfläche von Steinsalz entspricht ein inneres Potential von 0 bzw. 10 V. — Die (1 0 0)-Spaltfläche von Bleiglanz gab bei Raumtemp. keine definierten Maxima. Den bei 206° gut ausgebildeten Maxima wird ein inneres Potential von 16,9 V zugeordnet. — Stearinsäurefilme auf polierten Platinflächen verdampften, bevor Messungen gemacht werden konnten. (J. phys. Chem. **40**. 941—57. Nov. 1936. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Department of Chemistry.) BOZ.

**Ulrich Dehlinger**, *Aufbau der Krystalle*. II. (I. vgl. C. 1933. I. 3535.) Bericht über das Schrifttum vom 1. Januar 1933 bis etwa 1. Juli 1936. — 1. Unters.-Methoden: Röntgen- u. Elektroneninterferenzen, sonstige Methoden. — 2. Strukturbestimmungen: Elemente, Komplexverb., metall. Verb., organ. Stoffe, Eiweiße. — 3. Baugesetze;

Spektrum organ. Verb. vgl. S. 3353.

Allgemeine Krystaltheorie, heteropolare, VAN DER WAALSsche, metall., homöopolare Bindung. — 4. Abweichungen vom period. Gitterbau: Regellose Verteilung u. Gitterlöcher, freie Rotation, Mosaikstruktur, sonstige Baufehler u. ihr Einfl. auf die Festigkeit. — 5. Kinetik des Krystallwachstums, der U. wandlungen, Ausscheidungen u. der Rekristallisation. (Physik regelmäßig. Ber. 5 9—22. 1937. Stuttgart, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Metallforschung.)

SKALIKS.

J. D. H. Donnay und David Harker, *Verallgemeinerung des Bravais'schen Gesetzes.* (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 274—76. 25/1. 1937.)

GOTTFRIED.

H. M. Powell und H. S. Tasker, *Der Valenzwinkel von zweiwertigem Blei: die Krystalstruktur von Ammonium-, Rubidium- und Kaliumpentabromodiplumbit. Ammoniumpentabromodiplumbit  $NH_4Pb_2Br_5$  kryst. tetragonal u. hat die Dimensionen  $a = 8,39$ ,  $c = 14,34$  Å. In der Zelle sind 4 Moll. enthalten; Raumgruppe ist  $D_{2h}^{18} - J 4/m c m$ ; berechnete D. 5,46. Es liegen 4  $NH_4$  in  $0 0 \frac{1}{4}$ ;  $0 0 3$ ;  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$ ;  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ ; 4 Br in  $0 0 0$ ;  $0 0 \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ; 8 Pb in  $x, \frac{1}{2} + x, 0$ ;  $\bar{x}, \frac{1}{2} - x, 0$ ;  $\frac{1}{2} + x, \bar{x}, 0$ ;  $\frac{1}{2} - x, x, 0$ ;  $\frac{1}{2} + x, x, \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2}$ ;  $x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}$ ;  $\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$  mit  $x = 0,158 \pm 0,002$  u. MoBr in  $x, \frac{1}{2} + x, z$ ;  $\bar{x}, \frac{1}{2} - x, z$ ;  $\frac{1}{2} + x, \bar{x}, z$ ;  $\frac{1}{2} - x, x, z$ ;  $x, \frac{1}{2} + x, \bar{z}$ ;  $\bar{x}, \frac{1}{2} - x, \bar{z}$ ;  $\frac{1}{2} + x, \bar{x}, \bar{z}$ ;  $\frac{1}{2} - x, x, \bar{z}$ ;  $\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} + z$ ;  $x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z$ ;  $\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z$ ;  $\frac{1}{2} + x, x, \frac{1}{2} - z$ ;  $\frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} - z$ ;  $x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z$ ;  $\bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z$  mit  $x 0,163 \pm 0,003$ ,  $z = 0,363 \pm 0,001$ . Das ebenfalls tetragonale Rubidiumpentabromodiplumbit,  $RbPb_2Br_5$  hat die Dimensionen  $a = 8,41$ ,  $c = 14,5$  Å. In der Zelle sind 4 Moll. enthalten; berechnete D. 5,76. Raumgruppe u. Punktlagen sind die gleichen wie bei dem Ammoniumsalz mit den Parametern  $x_{Pb} = 0,158$ ,  $x_{Br} = 0,163$ ,  $z_{Br} = 0,365$ . Isomorph mit beiden Salzen ist das Kaliumpentabromodiplumbit  $KPb_2Br_5$  mit den Dimensionen  $a = 8,14$  Å;  $c = 14,1$  Å. In dem Gitter hat das  $NH_4$  bzw. die Alkaliionen zwei Br-Ionen u. außerdem noch 8 Br-Ionen, die an Pb gebunden sind. Pb hat zwei nächste Br-Ionen im Abstand  $2,89 \pm 0,05$  Å. Die beiden Valenzen eines  $PbBr_2$ -Mol. werden durch die  $6(p)^2$ -Elektronen gebildet; theoret. sollte der Valenzwinkel nahe bei  $90^\circ$  liegen. Aus der Struktur ergibt sich ein Winkel von  $85\frac{1}{2} \pm 2^\circ$ . (J. chem. Soc. [London] 1937. 119—23. Jan. Oxford, Departm. of Mineralogy, Univ. Museum.)*

GOTTFRIED.

I. N. Stranski, *Zur Berechnung der spezifischen Oberflächen-, Kanten- und Eckenenergien an kleinen Krystallen.* (Mh. Chem. 69. 234—42. Nov. 1936. Sverdlovsk, Ural. physikal.-techn. Inst.)

GOTTFRIED.

Weng Wen-Po, *Über die Kräfte zwischen Atomen im festen Körper.* IV. u. V. (III. vgl. C. 1936. II. 3984.) Teil IV enthält eine weitere Unters. von festen Körpern im F. auf Grund vom Vf. früher angenommener Kräfte zwischen den Atomen. Für die latente Schmelzwärme ergibt sich eine einfache Proportionalität mit der Schmelztemperatur. Die Eigenfrequenz wird in Abhängigkeit von der Dichte im festen u. gasförmigen Zustand, von spezif. Wärme u. Wärmeausdehnungskoeff. in einer Form gewonnen, die der von GRÜNEISEN aufgestellten sehr ähnlich ist. Aus der gegenseitigen Beeinflussung der Schwingungen benachbarter Atome wird die Wärmeleitfähigkeit auch für den Fall verschied. Atome im Gitter abgeleitet u. umgekehrt proportional zur Temp. gefunden. In Teil V geht Vf. auf Fll. ein. Es sollen hier zwischen den Atomen die gleichen harmon. Kräfte wirken wie im festen Körper, nur überlagert sich den Schwingungen eine Translationsbewegung. Die Oberflächenspannung im F. wird abgeleitet. — Die Übereinstimmung der theoret. Werte mit den beobachteten ist im allg. befriedigend. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 23. 33—49. Jan. 1937. London, Imperial College of Science and Technology.)

HENNEBERG.

P. M. S. Blackett, *Cosmic rays.* N. Y. Oxford. 1936. (25 S.) 8°. 0.75.

Eberhard Buchwald, *Einführung in die Kristalloptik.* 3. neubearb. Aufl. Leipzig: de Gruyter. 1937. (134 S.) kl. 8° = Sammlung Götschen. 619. M. 1.62.

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

A. Smits, N. F. Moerman und J. C. Pathuis, *Das Dipolmoment des Schwefeltrioxyds.* (Vgl. C. 1936. II. 924.) Von gasförmigem  $SO_3$  (Einfachmoll.) wurde zwischen 70 u.  $150^\circ$  die Temp.-Abhängigkeit der DE.  $\epsilon$  gemessen; der Meßkondensator bestand aus 2 platinieren gläsernen Zylindern. Die Mol.-Polarisation ergab sich hierbei als temperaturunabhängig, das Mol. ist also dipollos. Hieraus wird auf eine ebene Mc.-Konfiguration geschlossen, so daß die Assoziationserscheinungen im festen u. fl. Zustand nicht durch Dipolassoziation bedingt sein können. Ferner wurden die Brechungsindizes

bestimmt zu  $(n - 1)_D \cdot 10^6 = 712,5$  u.  $(n - 1)_{5461} \cdot 10^6 = 713,2$  (bezogen auf 0° u. 760 mm Hg); für  $(\epsilon - 1) \cdot 10^6$  wurde unter den gleichen Bedingungen 1630 gefunden. Der Unterschied zwischen  $n^2$  u.  $\epsilon$  ist durch die Atompolarisation bedingt. In diesem Zusammenhang werden ferner die bekannten RAMAN-Messungen an  $\text{SO}_2$  diskutiert. Schließlich wurde das Dipolmoment von gasförmigem  $\text{SO}_2$  ( $\epsilon$ -Messungen zwischen 19 u. 70°) zu  $1,60 \pm 0,02$  bestimmt. (Z. physik. Chem. Abt. B 35. 60—68. Febr. 1937. Amsterdam, Univ., Labor. f. allg. u. anorgan. Chem.)

FUCHS.

**H. J. Emeleus und Stephen Miall**, *Molekularstruktur*. IV. (III. vgl. C. 1937. I. 1367.) Zusammenfassender Bericht über Dipolmomente im allg., sowie über Dipolmomente von einfachen anorgan. Moll., von organ. Moll. u. von p-Derivv. des Benzols. Zahlenwerte werden angegeben von den folgenden Substanzen:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PJ}_3$ ,  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{AsJ}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlJ}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ ,  $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , *Isoamylbromid*, *tert. Amylbromid*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , *o*-Dichlorbenzol, *m*-Dichlorbenzol, *o*-Nitrochlorbenzol, *m*-Nitrochlorbenzol, *o*-Bromjodbenzol, *sym*-Trichlorbenzol, *1,2,4*-Trichlorbenzol, *1,2,4,6*-Tetrachlorbenzol, *Chinoldiäthyläther* u. *Tetramethyl-p-phenylendiamin*. (Chemist Ind. 56. 33—38. 9/1. 1937.)

GOTTFRIED.

**G. D. Cristescu**, *Über den Einfluß des Lichtes auf als Erzeuger von Kipp-schwingungen dienende gewöhnliche Neonröhren*. Der Vf. untersucht die Abhängigkeit der Zündspannung von Neonglimmlampen von äußerer Bestrahlung der Kathode mit sichtbarem Licht. Bei Bestrahlung mit einer 60-Watt-Lampe in 10 cm Abstand, z. B. wird die Zündspannung einer gewöhnlichen Neonlampe, deren Brennspannung zwischen 110 u. 130 V liegt, um etwa 1 V erniedrigt. Liegt eine solche Glimmlampe in einem Kipp-schwingungskreis, dann wird die Kippfrequenz bei Bestrahlung merklich erhöht. Vf. stellt die verschied. Charakteristiken dar, in denen sich z. B. zeigt, daß bei einer bestimmten Brennspannung mit steigender Beleuchtung der Kathode der Strom durch die Glimmlampe fast linear ansteigt. Die Frequenzänderung steigt ebenfalls ziemlich linear mit der Beleuchtung an. Es kann ferner gezeigt werden, daß Beeinflussung durch Licht nur an den Stellen der Kathode stattfindet, wo die Glimmentladung aufsitzt. Die größte Empfindlichkeit liegt im Ultraviolett, bei etwa 6500 Å hört die Wrkg. des Lichtes prakt. vollkommen auf. Es wird zum Schluß noch auf etwaige prakt. Auswertungen hingewiesen. (Bul. Soc. roum. Physique 37. Nr. 65. 29—43. 1936. [Orig.: dtsh.; Ausz.: franz. u. engl.]

REUSEL.

**Adolf Smekal**, *Elektrische Physik der Festkörper*. I. C. *Metallische Elektronenleiter*. (B. vgl. C. 1937. I. 1378.) Bericht über das Schrifttum von 1933 bis zum 1. Dezember 1936. — Inhalt: III, 2. Metall. Elektronenleiter. 16. Allgemeines. 17. Metall. Leitfähigkeit von Elementen, Legierungen u. Verbindungen. 18. Temp.-Abhängigkeit des spezif. Widerstandes der Metalle. 19. Richtungsabhängigkeit des Widerstandes von Metallkristallen. 20. Elektr. Eigg. dünner Schichten u. Drähte. 21. Allg. Theorie der metall. Elektronenleitung. 22. Theorie der Leitungseigg. einzelner metall. Stoffe. 23. Supraleitung. (Physik regelmäÙ. Ber. 4. 193—204. 1936. Halle [Saale], Inst. f. theoret. Physik.)

SKALIKS.

\* **R. M. Bozorth und L. W. Mc Keehan**, *Eine Erklärung für die Richtungen der leichten Magnetisierbarkeit in ferromagnetischen kubischen Kristallen*. In Fe- u. Ni-Kristallen ist die Richtung leichtester Magnetisierbarkeit verschied., (1 0 0) bei Fe u. (1 1 1) bei Ni. Das erklärt man mit der Anisotropietheorie des Ferromagnetismus dadurch, daß in der Potenzreihe für die potentielle Energie die Konstante  $K_1$  des zweiten Gliedes in beiden Fällen verschied. Vorzeichen hat. Diese Tatsache wiederum ist noch nicht genügend geklärt. Vf. versuchen eine neue Erklärungsmöglichkeit durch die Annahme einer verschied. Verteilung der magnet. Dipole oder Elementarmagnete in Fe u. Ni. Danach hätte die Verteilung der magnet. Dipole bei Fe die Form einer kreisförmigen Platte oder eines abgeplatteten Sphäroids u. bei Ni die eines Stabmagneten oder verlängerten Sphäroids. (Physic. Rev. [2] 51. 216. 1/2. 1937. New York, Bell Telephone Laborr. u. New Haven, Connecticut, Yale Univ., Sloane Physics Labor.)

FAHLENBRACH.

**Hubert Forestier und Richard Lille**, *Änderung der katalytischen Wirkung ferromagnetischer Körper am Curiepunkt*. An der Rk.  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  wurde die katalyt. Wrkg. von 1.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 2.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO}$  u. 3.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$  bei verschied. Temp.

\*) Magnetochem. Eigg. organ. Verb. vgl. S. 3304, 3305, 3306.

untersucht. Für 1. u. 2. wurde eine positive Anomalie in der Nähe des CURIE-Punktes gefunden, u. zwar bei 1. bei 570°, dem Curiepunkt des Magnetits u. bei 2. bei 480°, dem Curiepunkt des Strontiumferrits. Bei 3. tritt zuerst eine Anomalie bei etwa 595° dem Curiepunkt des Nickelferrits auf, bei Wiederholung der Verss. tritt eine 2. Anomalie bei etwa 570° auf, die dem Curiepunkt des Magnetits entspricht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 265—67. 25/1. 1937.) GOTTFRIED.

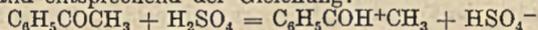
A. Simon, G. Morgenstern und W. H. Albrecht, *Über aktives Eisen*. X. Mitt. *Über magnetische Charakterisierung des Ferrimonodipyridylkomplexes und den Magnetismus einiger komplexer Ferropentacyanide*. (IX. vgl. C. 1937. I. 1882.) Es wurde zunächst an *Monodipyridylferrichlorid* die Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temp. gemessen. Aus den gefundenen Werten ergab sich aus der Additivitätsregel für das Fe im Komplex  $29,4 \pm 0,3$  WEISSsche bzw. 5,91 BOHRsche Magnetonen, woraus geschlossen werden könnte daß das Komplexsalz ein Komplex vom Normaltypus  $[\text{Fe}^{+++}\text{Dip}]_2\text{Cl}_2$  (Dip = Dipyridyl) ist, wogegen jedoch das chem. Verh. spricht. Weitere Unterss. ergeben, daß das gesamte Chlor ionogen gebunden ist. Weitere zum Teil theoret. Überlegungen ergeben, daß bei dem Komplex eine Atombindung weitgehend auszuschließen ist, u. daß das Komplexsalz trotz seiner verhältnismäßig großen Stabilität den „n. Komplexen“ zuzuzählen ist. Es wurden ferner die folgenden Ferropentacyanide in reinem Zustand hergestellt u. ihre Suszeptibilität gemessen:  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NH}_3] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NO}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{SO}_3] \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{AsO}_2] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{Pyr}] \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{CO}] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . (Z. anorg. allg. Chem. 230. 225—38. 29/1. 1937. Dresden, Techn. Hochschule, Inst. f. anorgan. u. anorgan.-techn. Chemie.) GOTTFRIED.

George Scatchard, *Konzentrierte Lösungen starker Elektrolyte*. Eingehende Betrachtung über einfache u. gemischte starke Elektrolyte an Hand eigener u. fremder Bestimmungen des osmot. u. des Aktivitätskoeff. der Alkalihalogenide, von Mischungen KCl-LiCl,  $\text{KNO}_3$ -LiNO<sub>3</sub>, KCl-LiNO<sub>3</sub>, des Kaliumacetats, -nitrats, der Sulfate des Mg, Mn, Zn, Ni, Cu, Cd. Aus den Eigg. der einfachen Elektrolyte berechnet Vf. die der Mischungen u. diskutiert die Ergebnisse. Die Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den berechneten ist gut. Zahlreiche Literaturangaben. (Chem. Reviews 19. 309—27. Dez. 1936. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology, Res. Labor. of Phys. Chemistry.) WAGNER.

Leo A. Flexser, Louis P. Hammett und Andrew Dingwall, *Die Bestimmung der Ionisation durch ultraviolette Spektrophotometrie: Ihr Wert und ihre Anwendung bei Messungen der Stärke sehr schwacher Basen*. (Vgl. C. 1935. I. 442.) Für die Messungen der Dissoziation schwacher Basen, bei denen die Meth. der sichtbaren Colorimetrie nicht ausreicht, wird die Spektrophotometrie im Ultravioletten angewandt. Meßapp. u. Meßmeth. sind ausführlich beschrieben. Die Absorptionsmessungen werden bei  $22 \pm 5^\circ$  in Lsgg. verschied. Konz. ausgeführt. Sind  $c_B$  u.  $c_{BH^+}$  die Konz. der beiden Formen der gel. Substanz, so ergeben sich aus  $c = c_B + c_{BH^+}$  u. dem BEERschen Gesetz die Gleichungen:

$$-\log T = (k_B c_B + k_{BH^+} c_{BH^+}) \text{ u. } (c_{BH^+})/(c_B) = (k - k_B)/(k_{BH^+} - k).$$

Letztere wird zur Berechnung der logarithm. Dissoziationskonstanten  $p_K$  benutzt. Die Effekte, die durch Veränderung des Lösungsm. bei der Messung der Stärke der schwachen Basen hervorgerufen werden, werden rechner. berücksichtigt. Zunächst werden als Testsubstanzen gemessen: Benzoesäure, 2,4-Dinitrophenol u. Anilin, wobei im sauren, gepufferten u. alk. Medium gearbeitet wird. Die erhaltenen  $p_K$ -Werte stimmen mit den durch Leitfähigkeits- u. Indicatormethoden gewonnenen überein. Die Messungen von Acetophenon in W. u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verschied. Konz. ergeben die theoret. geforderten Effekte: starke Absorptionsänderungen für den Übergang vom nichtion. in den ion. Zustand entsprechend der Gleichung:



u. geringe Verschiebungen der Kurven auf Grund der Lösungsm.-Änderungen. Für  $p_K$  wird der Wert  $-6,03 \pm 0,10$  berechnet. Die Messungen für Benzoesäure in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  machen eine fast vollständige Dissoziation in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})_2^+$ -Ionen in 95,65%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wahrscheinlich;  $p_K = -7,26 \pm 0,16$ . Für Anthrachinon ergibt sich der Wert  $-8,18 \pm 0,19$ , für Phenyllessigsäure der Wert  $-7,59 \pm 0,13$ . Die Basenstärke verläuft nicht umgekehrt proportional der Säurestärke. Phenyllessigsäure ist sowohl eine etwas schwächere Säure als auch eine etwas schwächere Base als Benzoesäure.

Die Veresterung der Phenyllessigsäure mit absol. A. in Ggw. von HCl geht fast 100 mal schneller als die Veresterung der Benzoesäure. Vff. halten es daher für wenig wahrscheinlich, daß die Veresterungsgeschwindigkeit durch die Basenstärke bestimmt wird. p-Nitrobenzoesäure zeigt so geringe Verschiebungen im UV, daß die Anwendung der Meth. nicht möglich ist. (J. Amer. chem. Soc. 57. 2103—15. 1935. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.)

GAEDE.

**Biagio Pesce**, *Scheinbare Molekularvolumina der starken Elektrolyte in konzentrierten Lösungen*. (Vgl. C. 1937. I. 535.) Vf. bestimmt die Grenze der Gültigkeit der linearen Abhängigkeit des scheinbaren Mol.-Vol. von der Quadratwurzel der Konz. ( $C_v =$  Äquivalentgewichte in 1000 ccm Lsg.) wie folgt: bei  $\text{NaNO}_2$  bis  $C_v = 8,3$  (höchste untersuchte Konz.), bei  $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{CO}_3$   $C_v =$  ca. 2,1, bei  $\text{KSCN}$   $C_v =$  ca. 7,29, bei  $\frac{1}{2} \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$   $C_v =$  ca. 5 (höchste untersuchte Konz.). (Atti Congr. naz. Chim. pura appl. 5. I. 436 bis 438. 1936. Rom, Univ., Chem. Inst.)

R. K. MÜLLER.

**Biagio Pesce**, *Scheinbare Molekularvolumina von Nichtelektrolyten in Lösung*. Messungen an Lsgg. von Naphthalin in Bzl. u. von Harnstoff in W. ergeben eine lineare Abhängigkeit des scheinbaren Mol.-Vol. von der Konz.  $C_v$  selbst, nicht von  $C_v^{1/2}$ . Damit wird die Annahme von REDLICH u. KLINGER (C. 1935. II. 345), daß die Abhängigkeit von  $C_v^{1/2}$  spezif. für Elektrolyte sei, bestätigt. (Atti Congr. naz. Chim. pura appl. 5. I. 439—41. 1936. Rom, Univ., Chem. Inst.)

R. K. MÜLLER.

**W. A. Pleskov**, *Die Elektrodenpotentiale von Lithium, Rubidium und Calcium in flüssigem Ammoniak*. In Fortsetzung der Unters. über die Elektrodenpotentiale von Elementen in fl.  $\text{NH}_3$  (vgl. C. 1936. I. 464. 3465) werden auf ähnliche Weise die folgenden Potentiale gemessen:

Li, Hg 0,01789 %	$\text{LiNO}_3$ 0,1 n	$\text{KNO}_3$ gesätt.	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 n	$\text{Pb}^+$	$E = 1,658 \text{ V}$ (bei $-35^\circ$ ), Temp.-Koeff. $+ 0,0003 \text{ V/Grad}$
Rb, Hg	$\text{RbNO}_3$ 0,1 n	$\text{KNO}_3$ gesätt.	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 n	$\text{Pb}^+$	$E = 1,230 \text{ V}$ (bei $-35^\circ$ ), Temp.-Koeff. $+ 0,0012 \text{ V/Grad}$
Ca, Hg 0,00281 %	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 n	$\text{KNO}_3$ gesätt.	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 n	$\text{Pb}^+$	$E = 1,108 \text{ V}$ (bei $-35^\circ$ ), Temp.-Koeff. $+ 0,0002 \text{ V/Grad}$

Vf. berechnet daraus folgende Normalpotentiale in fl.  $\text{NH}_3$ :

$$E_{\text{Li}} = 2,99 \text{ V}, \quad E_{\text{Rb}} = 2,68 \text{ V}, \quad E_{\text{Ca}} = 2,39 \text{ V} \quad (E_{\text{H}_2} \text{ in W.} = 0)$$

Der Vgl. mit den Normalpotentialen in W. zeigt, daß der Potentialunterschied in beiden Lösungsmitteln ziemlich gering ist u. in der Reihe Li, Na, K, Rb, Ca systemat. ansteigt:

Metall	Li	Na	K	Rb	Ca
Unterschied (Volt)	0,03	0,12	0,19	0,25	0,38

Bei den Alkali- u. Erdalkalimetallen sind die Potentiale in fl.  $\text{NH}_3$  positiver (verglichen mit denen in W.); für die anderen untersuchten Metalle ist das Gegenteil der Fall. (Acta physicochim. URSS 6. 1—10. 1937. Moskau, KARPOV-Inst. f. physikal. Chemie, Labor. f. verfl. Gase.)

ERBE.

**Clifford S. Garner, Emerson W. Green und Don M. Yost**, *Die Potentiale von Zellen in flüssigen Ammoniaklösungen. Die thermodynamischen Konstanten der Aminocadmiumchloride und des Cadmiumchlorids*. Die vorliegende Arbeit dient zur Feststellung der Brauchbarkeit des Cadmiumamalgam-Hexamminocadmiumchloridhalbelementes als Bezugs-elektrode für EK.-Messungen in Ammoniak. Es wird das Potential der Kette  $\text{Zn}$  (Amalgam),  $\text{ZnCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$  (fest),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (in Ammoniak),  $\text{CdCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$  (fest),  $\text{Cd}$  (Amalgam) bei  $25^\circ$  für verschied. Konz. der gelösten Stoffe gemessen. Die Ergebnisse sind tabellar. wiedergegeben. Bei Anwendung von reinem Cd- u. Zn-Metall beträgt  $E_{298,2}^0 = 0,3605$  Volt. Zur Feststellung des Temp.-Koeff. werden einige Messungen bei  $3,2$  u. bei  $35^\circ$  ausgeführt. Aus den erhaltenen Werten werden freie Energie, Wärmehalt u. Entropie der festen Aminocadmiumchloride u. des  $\text{CdCl}_2$  berechnet. Vorläufige Werte für die Aktivitätskoeff. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in  $\text{NH}_3$  bei  $25^\circ$  werden bestimmt. Für die Standardelektrodenpotentiale in  $\text{NH}_3$  bei  $25^\circ$  ergeben sich folgende Werte:  $E_{298,2}^0 = -0,10$  (00) V für ein Halbelement mit der Rk.  $\text{Ti}$  (fest)  $+ \text{Cl}^-$  (fl.  $\text{NH}_3$ )  $= \text{TiCl}$  (fest)  $+ E^-$ ;  $E_{298,2}^0 = +0,7293$  V für das Element mit der Rk.:  $\text{Zn}$  (fest)  $+ 2 \text{Cl}^-$  (fl.  $\text{NH}_3$ )  $+ 6 \text{NH}_3$  (fl.)  $= \text{ZnCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$  (fest)  $+ 2 E^-$  u.  $E_{298,2}^0 = +0,3688$  V für das Element mit der Rk.:  $\text{Cd}$  (fest)  $+ 2 \text{Cl}^-$  (fl.  $\text{NH}_3$ )  $+ 6 \text{NH}_3$  (fl.)  $= \text{CdCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$  (fest)  $+ 2 E^-$ .

(J. Amer. chem. Soc. 57. 2055—58. 1935. Pasadena, Cal., California Inst. of Technology, Gates Chem. Labor.)

GAEDE.

**N. A. Isgaryschew und J. J. Maiorowa**, *Über die Elektrodenvorgänge beim Abscheiden und Auflösen von Metallen in Abhängigkeit von der Natur der Ionen und der Konzentration*. Die Vorgänge an der Anode u. der Kathode werden nach der Meth. der Aufnahme von Polarisationskurven verfolgt. Es wurden verschied. Cd- u. Zn-Salze mit entsprechenden Metallelektroden untersucht; es wurde die Beeinflussung der Polarisation bei Cd-Salzen durch Temp., Konz., Zusatz an Säuren u. Salzen u. Gelatinezusatz verfolgt u. folgende Regelmäßigkeiten festgestellt: die Polarisationserscheinungen treten bei Cd-Salzen in folgender Reihe der abnehmenden Stärke auf:  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 > (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} > \text{CdCl}_2 \approx \text{CdBr}_2 \approx \text{CdJ}_2$ ; bei der Steigerung der Konz. von 0,25—4-n. sinkt die Polarisation bei Lsgg. bis 2-n., erreicht hier ihr Minimum u. steigt bei weiterer Konz.-Erhöhung wieder stark an; durch Zusatz von Salzen mit gleichnamigen Ionen wird die Polarisation ebenfalls erhöht; die vergleichenden Verss. bei 25 u. 50° ergaben, daß für die meisten Konz. die Polarisation bei 50° viel geringer ist, nur für 1-n. Lsg. ist der Unterschied sehr gering u. bei 2-n. Lsg. liegt der ebenfalls geringe Unterschied in der umgekehrten Richtung. Beim Vgl. mit anderen Eig. der Lsgg. zeigt nur der Dissoziationsgrad einen ähnlichen Verlauf mit einem Minimum bei 2-n. Lsg., die Werte für die elektr. Leitfähigkeit, Aktivität u.  $\text{pH}$ , d. h. Werte, die den stat. Zustand der Lsg. charakterisieren, stehen in keinem Zusammenhang mit der Polarisation, die deswegen als eine von der Geschwindigkeit des Prozesses abhängige Erscheinung des dynam. Zustandes angesehen wird; der Einfl. des Gelatinezusatzes erreicht bei 0,25 g Gelatine/l ein Maximum; die Polarisation tritt auf der Anode u. Kathode asymm. auf, u. ist auf der Anode viel geringer u. fehlt in manchen Fällen sogar vollständig. Auf Grund der angeführten Vers.-Ergebnisse wird abgeleitet, daß die Polarisation von folgenden Hauptbedingungen abhängt: 1. Hydratation der Ionen; 2. Bldg. von komplexen Moll. u. Ionen; 3. Bldg. von Doppelsalzen; 4. Wrkg. von elektr. Feldern der umgebenden Ionen auf die Geschwindigkeit der Elektrodenvorgänge. Es werden folgende Bedingungen als die besten zur Abscheidung von Cd aus  $\text{CdSO}_4$  u.  $\text{CdCl}_2$  angegeben: Temp. 25°, Konz. 1-n., kann aber auch zwischen 0,5—2-n. variiert werden. Der Zusatz an fremden Stoffen hat starken Einfl. auf die Eig. des Nd. u. den Charakter der Elektrodenprozesse, wobei As eine bes. starke Erhöhung der Polarisation schon in ganz geringer Konz. hervorruft. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1208—29. 1936. Moskau, Zentr. Inst. f. Buntmetalle.) FÜNER.

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

\* **René Lucas**, *Neue Eigenschaften der thermisch-elastischen Wellen in Flüssigkeiten*. (Vgl. C. R. 1937. I. 802.) Ein luftgefüllter Glaszylinder, der an beiden Enden mit metall. Scheiben verschlossen war, wurde so an den einen Arm eines Waagebalkens gehängt, daß die Endflächen horizontal lagen. Gleichzeitig tauchte er in W. ein. Wurde nun die Temp. unterhalb des Zylinders erniedrigt, so war der dort auf ihn ausgeübte therm. Strahlungsdruck kleiner als oberhalb des Zylinders. Andererseits war der Auftrieb im kälteren W. wegen der größeren D. größer. Mit einem Zylinder von 5 cm Höhe u. 5 cm Durchmesser wurde gefunden, daß auf den Zylinder bei einer Temp.-Differenz von 10° eine Kraft von 8 mg drückt, daß also der therm. Druckunterschied die Verschiedenheit des Auftriebes überwiegt. Bei Verwendung eines nur aus Metall bestehenden Zylinders tritt diese Erscheinung wegen der besseren Wärmeleitung nicht auf. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 418—20. 8/2. 1937.) FUCHS.

**Pierre van Rysselberghe**, *Anwendung der Affinität auf gekoppelte Reaktionen*. Sind in einem abgeschlossenen Syst. zwei unabhängige Rkk. gleichzeitig möglich, so wird von gekoppelten Rkk. gesprochen. Es interessiert festzustellen, unter welchen Bedingungen bei einem fortgeschrittenen Zustand, in dem die Affinität der einen Rk. positiv, der andere negativ ist, die Geschwindigkeiten beider Rkk. positiv sind. Die Frage wird auf Grund der Theorie der Affinität von DE DONDER vom Vf. beantwortet. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 22. 1330—35. 1936. Stanford Univ., Cal.) HENNEBERG.

**W. B. Mann und W. C. Newell**, *Der Energieaustausch zwischen einer Platinoberfläche und Wasserstoff- und Deuteriummolekülen*. Untersucht wurde der Energieaustausch von  $\text{H}_2$ - u.  $\text{D}_2$ -Moll. an einem Pt-Draht von 0,026 mm Durchmesser u. 40 cm Länge bei einer mittleren Temp. von 100°. Die Akkomodationskoeff. ergeben sich zu 0,11 bzw. 0,16 für  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{D}_2$ . Für He ist der Koeff. an derselben Oberfläche von der

\*) Thermochem. Unterss. organ. Verbb. vgl. S. 3307.

Größenordnung 0,05. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 158. 397—403. 15/1. 1937.)

GOTTFRIED.

**G. L. Pickard**, *Über den auf die Elektronen entfallenden Anteil der spezifischen Wärme beim Palladium*. Es wurde die spezif. Wärme des Pd in Abhängigkeit von der Temp. zwischen 2,5 u. 22° K zu  $C = 0,0000224 \cdot T^3 + 0,0031 T \text{ cal}^\circ \text{ K}$  bestimmt. Der erste DEBYE-Term entspricht einer charakterist. Temp. von  $\Theta = 275^\circ$ , während das zweite Glied die spezif. Wärme der freien Elektronen darstellt; bei 12° K sind die beiden Terme größenordnungsmäßig gleich. Ebenso wie beim Ni ist die spezif. Wärme der Elektronen beim paramagnet. Pd erheblich höher als bei n. Metallen u. als nach der SOMMERFELD'schen Theorie zu erwarten war. (Nature [London] 138. 123. 17/8. 1936. Oxford, Clarendon Labor.)

JAACKS.

**J. E. Verschaffelt**, *Die Anwendung der Thermomechanik auf die Elektrochemie*. Im Anschluß an sein Werk „Thermostatica“ 1933 u. an das Buch von TH. DE DONDER „L'Affinité“ (1936) bespricht Vf. die Darst. einiger bekannter elektrochem. Probleme mittels der freien Energie. (Bull. Cl. Sei. Acad. roy. Belgique [5] 22. 1002—14. 1936.)

JAACKS.

**A. Predvoditelev**, *Ein Beitrag zur Theorie der Bunsenflamme*. Vf. weist auf eine irrtümliche Schlußfolgerung in der Theorie der Bunsenflamme von MICHELSON hin u. stellt auf Grund von Unterss. von PREDVODITELEV u. STUPOTSCHENKO eine Theorie auf, die, wie der Vgl. mit photograph. Aufnahmen des inneren Kegels der Bunsenflamme von CHITRIN ergibt, mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung steht. (Techn. Physics USSR 2. 364—68. 1935. Moscow, Thermo-Technical Inst.)

GEHLEN.

**W. T. David**, *Verbrennung von Gasen*. Vf. diskutiert die Frage der latenten Energie, die bei der langsamen Verbrennung von Gasen in der Flammenfront auftritt u. in den Flammgasen eine gewisse Zeitlang aufgespeichert bleibt. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um die Entstehung von metastabilen Molekeln als Folge der Rkk. in der Flammenfront. Die bisherigen Unterss. des Vf. (vgl. C. 1936. II. 35) zeigen, daß die latente Energie zwischen 1—10% der Verbrennungswärme bei Explosionen u. zwischen 6—28% der Verbrennungswärme bei Flammen beträgt. Der Betrag der Verbrennungswärme, der in den Flammgasen als latente Energie verbleibt, hängt nicht nur vom Druck ab, bei dem die Verbrennung in der Flammenfront stattfindet, sondern auch von der Natur der brennbaren u. nichtbrennbaren Gase. Auf einige weitere Beobachtungen über die latente Energie wird hingewiesen. (Nature [London] 138. 930. 28/11. 1936. Leeds, Univ., Engin. Dep.)

GEHLEN.

R. W. Gurney, *Ions in solution*. New York: Macmillan. 1937. (213 S.) 8°. 3.00.

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

**E. H. Büchner**, *Quantitative Beziehungen in den lyotropen Reihen*. (Vgl. C. 1936. II. 36.) In den HOFMEISTER'schen Ionenreihen sind die einzelnen Ionen rein qualitativ nach ihren Wrkkg. auf koll. Systeme angeordnet. Vf. untersucht quantitativ die Größe der flockenden Wrkg. u. findet, daß diese mit der Hydrationswärme in folgender Beziehung:  $H = 164 - 8N$  ( $H$  = flockende Wrkg.,  $N$  = Hydrationswärme) für einwertige Anionen, u.  $H = 27,25 + 0,73N$  für Kationen, steht, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. II. 367—74. 1934. Amsterdam.)

K. HOFFMANN.

**A. Passynski**, *Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Ultraschallwellen in Kolloidlösungen*. Mit einem akust. Interferometer nach PIERCE (Frequenz 1000 kHz) wurde bei 20—22° die Schallgeschwindigkeit  $v$  bestimmt, u. daraus der Elastizitätsmodul  $E$  berechnet. Ergebnisse für  $v$ : Aceton 1183 m/Sek., W. 1485, Bzl. 1323, Ä. 1014, NaCl-Lsgg. 1523 (2,65% NaCl), 1543 (5,31%), 1612 (10,62%), 1741 (21,25%). Ferner wurden folgende Koll.-Lsgg. untersucht: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sole (1—16%, Alter 2 Monate bis 2 Jahre), Kautschuk crépé in Bzl. (0,2—2,0%), Nitrocellulose in Aceton (1,0 u. 5,0%), Gelatine in W. (0,1—2,0%);  $v$  u.  $E$  hängen nur wenig von der Konz. ab, etwas stärker jedoch vom Alter der Lsg. (Erhöhung von  $v$  u.  $E$ ); stundenlanges Einwirken von Ultraschallwellen auf die Koll.-Lsgg. hat keinen Einfl. auf  $v$ . (Acta physicochim. URSS 3. 779—82. 1935. Moskau, KARPOV-Inst. f. physikal. Chem., Abtlg. f. Koll.-Chem.) FUCHS.

**Charles B. Hurd** und **Robert L. Griffeth**, *Untersuchungen über Kieselsäuregele*. V. *Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Gelmischungen*. (IV. vgl. C. 1934. II. 2193.) Vff. stellen Kieselsäuregel aus Natriumsilicat u. Essigsäure her

u. bestimmen ihr  $p_H$  mit der Chinhydronelektrode. Das  $p_H$  ändert sich nicht während des Absetzens, auch nicht bei Zugabe gut gewaschener Kieselsäure zu gepufferten Lösungen. (J. phys. Chem. **39**. 1155—59. 1935. New York, Schenectady, Dep. of Chem., Union College.) MOLL.

**Charles B. Hurd**, *Untersuchungen über Kieselsäuregele*. VI. *Einfluß von Temperatur und Säure auf die Gerinnungszeit*. (V. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Gerinnungszeit von *Natriumsilicatgel* unter dem Einfl. von Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure u. Bernsteinsäure bei verschied. Temp. bestimmt. Die Konz. des Gels betrug 0,386 g-Mol NaOH pro Liter u. 0,636 g-Mol  $SiO_2$  pro Liter. Trägt man den log der Gerinnungszeiten graph. gegen die absol. Temp. auf, so erhält man eine lineare Beziehung. Die Gerinnungszeit nimmt mit zunehmender Konz. der zugesetzten Säure, das ist mit abnehmender Wasserstoffionkonz., zu. Aus den Daten wurde die Aktivierungsenergie für die Gerinnung des Gels durch die verschied. Säuren berechnet. Die gefundenen Werte sind im wesentlichen konstant. (J. phys. Chem. **40**. 21—26. 1936. Schenectady, N. Y., Departm. of Chemistry, Union College.) GOTTFRIED.

**K. S. Gururaja Doss und Basrur Sanjiva Rao**, *Alterung der Oberflächen von Lösungen*. I. *Die Untersuchung der zeitlichen Änderung der Oberflächenspannung von Lösungen mit der Ringmethode*. (Vgl. C. 1936. II. 37.) Vff. entwickeln eine Meth. zur Messung der Oberflächenspannung in geschlossenen Apparaten. Ein Platinring wird an einer Quarz-Spiralfeder aufgehängt. Durch Senken des Fl.-Spiegels wird der maximale Zug bestimmt, bei dem der Ring abreißt. Eichung: Toluol 27,32 dyn/cm ( $30^\circ$ ). Die untersuchten Fl. (Lsgg.) gaben keine oder unreproduzierbare Änderungen mit der Zeit. Im letzteren Fall ändert sich auch die Grenzflächenspannung Platin-Lsg. bzw. der Randwinkel, die Meth. ist also unbrauchbar. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **4**. 11—16. Juli 1936. Bangalore, Dep. of Chemistry, Central College.) MOLL.

**K. S. Gururaja Doss**, *Alterung der Oberflächen von Lösungen*. II. *Aktivierete Anreicherung von gelösten Molekülen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Alterung von 0,0002-mol. Benzopurpurinlsg. durch Messung des Oberflächendrucks nach LANGMUIR-ADAM. Die Oberflächenspannung nimmt mit der Zeit langsam ab (unter geeigneten Versuchsbedingungen). Aus der geringen Anreicherungs geschwindigkeit der Farbstoffmoll. u. dem großen Temp.-Koeff. dieses Effekts schließt Vf. auf das Vorhandensein einer Aktivierungsenergie (8—13 kcal/Mol.). Lsgg. mit veränderlicher Oberflächenspannung vermögen Schäume zu stabilisieren. Bei einer mittleren Aktivierungsenergie ist ein stabiler Schaum zu erwarten. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **4**. 97—107. Juli 1936.) MOLL.

**Lucia de Brouckère**, *Über die Adsorption von Elektrolyten durch kristalline Oberflächen*. VI. (V. vgl. C. 1932. II. 1899, vgl. auch C. 1934. II. 1599.) Die Adsorption von LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NaBr, KBr, LiJ, NaJ u. KJ an negativ geladenem  $BaSO_4$  wird bei  $25^\circ$  untersucht. Die Best. der adsorbierten u. (nach Waschung mit kaltem, an  $BaSO_4$  gesätt. W.) mit W. (im Falle der Chloride) bzw. 0,01-n. NaOH gelösten Mengen erfolgt nephelometrisch. Mit zunehmendem Radius des nicht gemeinsamen Ions nimmt die an derselben Oberfläche adsorbierte Menge Alkalihalogenid ab, ohne Rücksicht auf die Ladung des Adsorbens. Die Adsorption erfolgt in monom. Schicht u. kommt durch elektrost. Anziehung zustande. Die an negativ geladene  $BaSO_4$ -Kristalle gebundene Halogenidmenge ist bei Li' kleiner als bei K', nimmt aber beim Übergang vom K' zum Cs' wieder ab, solange die Konz. 0,01 Mol/l nicht übersteigen. Dagegen nimmt bei positiv geladenem  $BaSO_4$  unter gleichen Konz.-Bedingungen die Adsorbierbarkeit von Cl', Br' u. J' mit dem Radius des Anions zu. (Bull. Soc. chim. Belgique **45**. 353—74. Juni 1936. Brüssel, Univ., Naturwiss. Fakultät.) R. K. MÜLLER.

## B. Anorganische Chemie.

**J. H. Kolutowska**, *Zur Darstellung der Unterphosphorsäure aus phosphoriger Säure*. Durch Oxydation der Hydrolyseprod. der  $PBr_3$  bei einem  $p_H$ -Wert von 5,7 mittels Jod wurde Unterphosphorsäure  $H_4P_2O_6$  dargestellt. Die Ausbeute war etwa 55%, bezogen auf den Phosphor des  $PBr_3$ . (Z. anorg. allg. Chem. **230**. 310—14. 29/1. 1937. Warschau, Techn. Hochschule, Inst. f. anorgan. Chem.) GOTTFRIED.

\* **E. B. R. Prideaux und K. R. Webb**, *Die sauren Fluoride der Alkalimetalle*. Teil I. *Die sauren Fluoride des Rubidiums*. Es wurde zunächst durch Behandlung von  $KF \cdot HF$  mit 40%ig. HF u. Eindunsten der Lsg. ein Salz erhalten, das angenähert

die Zus.  $KF \cdot 2 HF$  hatte. F.  $\sim 80^\circ$ . Weiter wurde dargestellt durch Auflösen von Rubidiumcarbonat in einem geringen Überschuß von 36%ig. HF  $RbF \cdot HF$  mit F. 204 bis 205°. Durch Eindunsten einer Lsg. von  $RbF \cdot HF$  in 36–40%ig. HF wurde das Salz  $RbF \cdot 2 HF$  erhalten; F. 51,7°. Vorläufige Unters. machen es wahrscheinlich, daß noch ein weiteres Fluorid, u. zwar  $RbF \cdot 3 HF$  existiert. (J. chem. Soc. [London] 1937. 1–4. Jan. Nottingham, Univ. Coll.)

GOTTFRIED.

**E. Montignie, Thalliumphosphid.** Durch direkte Vereinigung der Elemente im geschlossenen Rohr bei 400° erhält man als einzige Verb. des Syst. Tl-P  $Tl_3P$ . Im Gebiet von 0–70% Tl erhielt Vf. keine Rk., es liegt offenbar ein Gemisch von Tl u. rotem P vor. Von 70–95,18% Tl besteht das Syst. aus Tl u. einem Gemenge von Tl u.  $Tl_3P$ , während oberhalb dieser Zus. die Verb. neben Tl erhalten wurde. Ein vollständiges Zustandsdiagramm wird nicht wiedergegeben. — Verss., die Verb.  $Tl_3P$  auf anderem Wege (Einw. von P auf  $TlCl$ , Einw. von Cu- oder Zn-Phosphid auf Tl, Einw. von  $PH_3$  auf Tl-Salzlsg. u. a.) herzustellen, verliefen ergebnislos. —  $Tl_3P$  ist eine schwarze spröde M., die in den üblichen Lösungsmitteln unlös. ist u. sich an trockener Luft nicht verändert. Durch W. wird  $Tl_3P$  in der Hitze leicht zers., ebenfalls durch verd. heiße  $HNO_3$ , während HCl nur wenig einwirkt. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt die Verb. unter Hinterlassung von Tl, Permanganat wird in schwefelsaurer Lsg. red.,  $H_2SO_4$  in der Hitze unter Bldg. von  $SO_2$ . Br u. J reagieren mit  $Tl_3P$  schon in der Kälte, beim Schmelzen mit  $K_2CO_3$  tritt Entflammung u. Abscheidung von Tl ein. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 295–96. Febr. 1937. Tourcoing, Rue de Dunkerque, Labor. des Vf.)

WEIBKE.

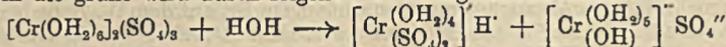
**E. J. W. Verwey und U. H. de Boer, Oberflächenoxydfilme.** Es ist bekannt, daß sich Metalle u. metallähnliche Substanzen beim Liegen an der Luft mit einer Schicht Oxyd bedecken. Es wird der Bildungsmechanismus dieser Oxydschichten an Be u. C besprochen. Vff. zeigen, daß diese Oberflächenmoll. meistens Atommoll. sind; sie sind jedoch noch genügend polar, um eine Doppelschicht von einigen Volt zu erzeugen, deren negative Seite nach außen gerichtet ist. Durch diese Doppelschicht wird der Potentialverlauf in einer elektrolyt. Doppelschicht in komplizierter Weise geändert, u. zwar derart, daß auch bei stark elektropositiven Metallen ein negatives elektrokinet. Potential entsteht. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. 675–87. 15/7. 1936. Eindhoven, Natuurkund. Labor. der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.)

GOTTFRIED.

**I. J. Granat, Über die Reduktion der Chromoxyde.** Über  $Cr_2O_3$  wird ein langsamer Strom von sorgfältig mit  $P_2O_5$  getrocknetem u. von  $O_2$  befreitem  $H_2$  bei 1000, 1100, 1400 u. 1500° übergeleitet. Aus der gebildeten Menge W. im Endgas wird das im Gleichgewicht sich einstellende Verhältnis  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  bestimmt. Es zeigt sich, daß oberhalb 1000°  $Cr_2O_3$  zunächst zu CrO, dann zu Cr red. wird. Das Gleichgewichtsdigramm ist ähnlich demjenigen der Red. von  $Fe_2O_3$ . Die Dissoziationsspannung von  $Cr_2O_3$  wird bei  $T = 1373^\circ$  zu  $p_{O_2} = 10^{-18,163}$  at ermittelt in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von WARTENBERG u. AOYAMA (C. 1927. II. 5). (Metallurgist [russ.: Metallurg] 11. Nr. 10. 35–41. Okt. 1936.)

R. K. MÜLLER.

**A. L. Saidess, Physikalisch-chemische Eigenschaften der Lösungen von Sulfitchromkomplexen.** Vf. untersucht das Verh. von  $Cr_2(SO_4)_3$ -Lsgg. von violetter u. grüner Modifikation beim Zusatz von  $Na_2SO_3$  durch Messung der elektr. Leitfähigkeit, Extinktion,  $p_H$ , Viscosität u. der Ionenwanderungsrichtung. Es werden Lsgg. von 10 g violetter Modifikation u. 10, 20 u. 30 g der grünen Modifikation pro Liter u. Zusätze von 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 5 u. 15 Mole Sulfit auf 1 Atom Cr angewandt. Bei Zusatz von  $Na_2SO_3$  zu Cr-Sulfat violetter Modifikation erfolgt in dem Maße der  $Na_2SO_3$ -Zugabe fortschreitende Komplexbildung. Der Mechanismus der Komplexbldg. u. -Zus. ist unabhängig von der Konzentration. Die grüne Modifikation (durch Kochen der Lsg. der violetten Modifikation erhalten) bildet ein sehr kompliziertes Syst., in dem Cr auch in negativ geladenen Komplexen vorkommt. Der Übergang der violetten Modifikation durch das Kochen in die grüne wird durch folgende Gleichung charakterisiert:



Zugabe von Sulfit zur grünen Modifikation verläuft hauptsächlich in 2 Richtungen — Neutralisation der durch Hydrolyse gebildeten freien  $H^+$  u. Bldg. von negativ geladenen Cr-Komplexen; die Komplexbldg. erfolgt fortschreitend ohne Erreichung einer Grenze (bei ansteigender Sulfitmenge. Bei der Alterung der aus verschied. Modifikationen hergestellten Lsgg. von Sulfit-Cr-Komplexen verschwinden langsam die Unterschiede, so daß im Endzustand aus verschied. Modifikationen die gleichen Kom-

plexe erhalten werden. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1325—34. 1936. Zentr. wissenschaftl. Inst. d. Lederindustrie.) FÜNER.

**F. W. James, J. S. Anderson und H. V. A. Briscoe**, *Austausch von Wasserstoffatomen in komplexen Kobaltaminen*. ERLÉNMEYER u. GAERTNER (C. 1934. II. 3712) fanden beim Auflösen von Hexamminkobaltinitrat in schwerem W. einen Austausch aller H-Atome des Komplexes mit dem W., BANKOWSKI (C. 1935. I. 3629) beobachtete dagegen nur einen teilweisen Austausch des Wasserstoffes von komplexen Amminen mit Wasser. Vff. greifen die Frage der Austauschbarkeit von Wasserstoff, der in Komplexen gebunden ist, wieder auf u. finden in Übereinstimmung mit ERLÉNMEYER bei 1,6-Dinitrotetramminkobaltinitrat, Carbonatotetramminkobaltinitrat, Hexamminkobaltichlorid u. Triäthylendiaminkobaltichlorid Austausch aller Wasserstoffatome. Bei Zimmertemp. vollzieht sich der Austausch aber nur langsam, die Halbwertszeit beträgt einige Stdn., so daß bei den Vers. von BANKOWSKI das Austauschgleichgewicht vielleicht noch nicht erreicht war. (Nature [London] 139. 109. 16/1. 1937. London, Imper. College of Science.) REITZ.

**E. Montignie**, *Das Mercurfluorid*. Zusammenstellung der chem. Eig. des HgF. Qualitative Beobachtungen ohne Vers.-Einzelheiten. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 342—44. Febr. 1937. Tourcoing, rue de Dunkerque, Labor. des Vf.) WEIBKE.

**A. P. Ssergejew und A. A. Koshuchowski**, *Die Verdrängung von Kupfer und Silber durch Silber*. Beim Erhitzen von Ag-Pulver oder -Plättchen in einer Lsg. von CuCl<sub>2</sub> in absol. A. oder in einer CuSO<sub>4</sub>-Lsg., die einen Überschuß an KCl oder NaCl enthält, bildet sich auf der Oberfläche des Metalles ein bronzefarbiger Anflug. Bei der Verdünnung der CuSO<sub>4</sub>-Lsg., die vorher mit Ag erhitzt worden war, bildet sich eine Trübung (AgCl), was auf die Ggw. von Ag-Ionen (als AgCl<sub>2</sub>-Ionen) in der Lsg. hinweist. — Wird ein chem. reines Ag enthaltendes Päckchen aus Zigarettenpapier, vorher angefeuchtet, in eine AgNO<sub>3</sub>-Lsg. getaucht, so wird auf der Oberfläche des Päckchens die Bldg. von kristallin. Ag-Nadeln beobachtet. Diese Erscheinung kann dadurch erklärt werden, daß sich hier ein Miniatur-Konz.-Element bildet. Ein vorheriges Eintauchen in NaCl-Lsg. fördert die Bldg. der Ag-Abscheidung. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 8. 1073—75. 1935. Winnitza, Medizin. Inst.) KLEVER.

**W. Baukloh und F. Springorum**, *Über die Reduktion von Nickel- und Kupferoxyden mit festem Kohlenstoff*. Untersucht wurde die Red. von CuO, Cu<sub>2</sub>O, NiO u. Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Ceylongraphit bei verschied. Temperaturen. Zu den Vers. wurden jeweils gleiche Raumteile der beiden Komponenten benutzt. Es wurde beobachtet, daß bei dem Kupferoxyd bereits bei 550° ein merklicher Sauerstoffabbau eintritt, während er bei den Nickeloxyden erst von etwa 800° an prakt. merklich wird. Bezeichnet man mit  $y$  die Schichtdicke des entstandenen Metalls, so gilt die folgende Beziehung:  $y = [1 - \sqrt[3]{(100 - x)/100}]^2 = (2D \cdot C_0 \cdot z/r^2)$ ; hierin bedeuten  $x$  der Umsatz in %,  $r$  den mittleren Radius der Körner des Rk.-Bestandteiles, der in geringerer Menge vorhanden ist,  $D$  den Diffusionskoeff.,  $C_0$  die Konz. des C an der Berührungsstelle des C mit dem Metall u.  $z$  die Zeit. Trägt man das Quadrat der Schichtdicke gegen die Vers.-Zeit graph. auf, so besteht bei den Nickeloxyden eine lineare Beziehung, d. h., daß es sich bei der Rk. um eine solche handelt, die in ihrem Ablauf im wesentlichen von der Diffusionsmöglichkeit des C durch das entstandene metall. Ni bestimmt wird. Bei dem Kupferoxydul erhält man einen unregelmäßigen Kurvenverlauf. Dies deutet darauf hin, daß die Rk. nicht durch die Diffusion eines seiner Rk.-Partner bestimmt wird. (Z. anorg. allg. Chem. 230. 315—20. 29/1. 1937. Berlin, Techn. Hochschule, Eisenhüttenmänn. Inst.) GOTTFRIED.

**G. P. Lutschinski und A. I. Lichatschewa**, *Über gemischte Wismuthalogenide*. Darst. von BiBrCl<sub>2</sub> u. BiJCl. — *BiBrCl<sub>2</sub>* aus BiCl<sub>2</sub> (erhalten durch Verschmelzen von BiCl<sub>2</sub> mit Bi) nach mehrmaligem Abrauchen mit überschüssigem Br<sub>2</sub> auf dem W.-Bade bei 70—90°. Weiße Krystalle. — *BiJCl<sub>2</sub>* aus BiOJ mit wss. HCl. Durch Vers. in Aceton wurde festgestellt, daß 1 Mol BiOJ nicht 2, sondern 3 Mol HCl verbraucht, offenbar weil prim. die komplexe Säure [BiJCl<sub>3</sub>]H gebildet wird. Bei der Hydrolyse der salzsauren Lsg. von BiJCl<sub>2</sub> entsteht BiCl<sub>2</sub> (OH). (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1452—55. 1936.) MAURACH.

Erich Einecke, *Das Gallium*. Eine krit. Würdigg. d. Erkenntnisse mit experimentellen Beispielen. Leipzig: L. Voss. 1937. (155 S.) gr. 8°. M. 12.—

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Max A. W. Barnick**, *Strukturuntersuchung des natürlichen Wollastonits*. Für einen *Wollastonit*  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  von CZIKLOVA im Banat wurden röntgenograph. die folgenden Elementarkörperdimensionen gefunden:  $a = 15,33$ ,  $b = 7,28 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,07 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95^\circ 24\frac{1}{2}'$ ,  $a : b : c = 2,105 : 1 : 0,971$ . In der Zelle sind 12 Moll. enthalten, Raumgruppe ist  $C_{2h}^6 - P 2_1/a$ . Sämtliche Atome befinden sich in der allgemeinsten Lage  $x y z$ ;  $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$ ;  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$ ;  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$  mit den Parametern  $z_{\text{O}_I} = 103^\circ$ ,  $y_{\text{O}_I} = 45^\circ$ ,  $z_{\text{O}_{II}} = 103^\circ$ ,  $y_{\text{O}_{II}} = 45^\circ$ ,  $z_{\text{O}_{III}} = 111^\circ$ ,  $x_{\text{O}_{III}} = 147^\circ$ ,  $y_{\text{O}_{III}} = 110^\circ$ ,  $z_{\text{O}_{IV}} = 168^\circ$ ,  $x_{\text{O}_{IV}} = 54^\circ$ ,  $y_{\text{O}_{IV}} = 110^\circ$ ,  $z_{\text{O}_{IV}} = 300^\circ$ ,  $x_{\text{O}_V} = 54^\circ$ ,  $y_{\text{O}_V} = 110^\circ$ ,  $z_{\text{O}_V} = 73^\circ$ ,  $x_{\text{O}_{VI}} = 49^\circ$ ,  $y_{\text{O}_{VI}} = 45^\circ$ ,  $z_{\text{O}_{VI}} = 188^\circ$ ,  $x_{\text{O}_{VII}} = 147^\circ$ ,  $y_{\text{O}_{VII}} = -20^\circ$ ,  $z_{\text{O}_{VII}} = 168^\circ$ ,  $x_{\text{O}_{VIII}} = 54^\circ$ ,  $y_{\text{O}_{VIII}} = -20^\circ$ ,  $z_{\text{O}_{VIII}} = 300^\circ$ ,  $x_{\text{O}_{IX}} = 54^\circ$ ,  $y_{\text{O}_{IX}} = -20^\circ$ ,  $z_{\text{O}_{IX}} = 73^\circ$ ,  $x_{\text{Si}_I} = 124^\circ$ ,  $y_{\text{Si}_I} = 45^\circ$ ,  $z_{\text{Si}_I} = 172^\circ$ ,  $x_{\text{Si}_{II}} = 66^\circ$ ,  $y_{\text{Si}_{II}} = 45^\circ$ ,  $z_{\text{Si}_{II}} = 257^\circ$ ,  $x_{\text{Si}_{III}} = 66^\circ$ ,  $y_{\text{Si}_{III}} = 45^\circ$ ,  $z_{\text{Si}_{III}} = 109^\circ$ ,  $x_{\text{Ca}_I} = 85^\circ$ ,  $y_{\text{Ca}_I} = 45^\circ$ ,  $z_{\text{Ca}_I} = 0^\circ$ ,  $x_{\text{Ca}_{II}} = 19^\circ$ ,  $y_{\text{Ca}_{II}} = 45^\circ$ ,  $z_{\text{Ca}_{II}} = 279^\circ$ ,  $x_{\text{Ca}_{III}} = 160^\circ$ ,  $y_{\text{Ca}_{III}} = 45^\circ$ ,  $z_{\text{Ca}_{III}} = 68^\circ$ . In dem Gitter sind die Si-Atome verzerrt tetraedr. von je vier O-Atomen umgeben. Je drei Tetraeder sind zu einem Ring von der Zus.  $\text{Si}_3\text{O}_9$  zusammengeschlossen. Die Ringe liegen parallel der Ebene (0 1 0). Die Koordination der Ca-Atome ist verschieden.  $\text{Ca}_I$  hat sechs nähere O-Atome u. vier weitere,  $\text{Ca}_{II}$  u.  $\text{Ca}_{III}$  je fünf nähere Nachbarn,  $\text{Ca}_{II}$  vier weitere u.  $\text{Ca}_{III}$  drei weitere. (Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Silikat-Forschg. Nr. 172. 36 Seiten. Sep.) GOTTFRIED.

**P. M. Murzajev**, *Sericitierung von Pegmatiten des Gdovdistriktes aus der Gegend von Leningrad und ihre Genese*. Petrograph. Unters. der in der Nähe der Stadt Gdov auftretenden *Pegmatite*. Betreffs ihrer Genese kommt der Vf. zu dem Ergebnis, daß sie hydrothermalen Ursprungs sind. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 1936. IV. 265—68. Leningrad, Geological Prospecting Trust.) GOTTFRIED.

## D. Organische Chemie.

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

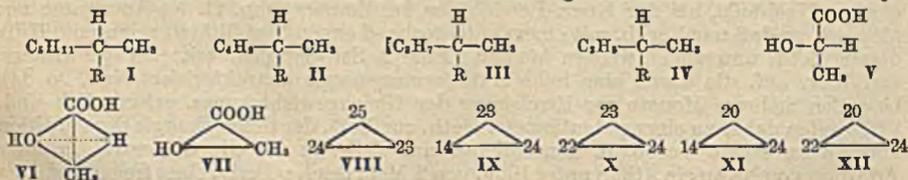
**M. S. Kharasch, Otto Reinmuth und F. R. Mayo**, *Das Elektron in der organischen Chemie*. IV. *Monoxyverbindungen*. (III. vgl. C. 1935. I. 1198.) Da alle organ. Verb. vom Typus ROH deutlich polar sind, so ist nach der Bezeichnungsweise der Vff. das Elektronenpaar, das die R—OH-Bindung bildet, vom R weg nach der OH-Gruppe hin verschoben. Werden die organ. Oxyverb. nach der Elektronegativität der Radikale R angeordnet, so ergibt sich eine Reihe, innerhalb der sich die chem. Eigg. von Glied zu Glied nur allmählich ändern, u. die es gestattet, gewisse Fragen zu erklären, die die klass. Behandlung der Oxyverb. unbeantwortet läßt, sowie die chem. Eigg. gewisser Oxyverb. vorherzusagen. Unter diesem Gesichtspunkt werden die Halogenidbildg., Verätherung, Dehydratisierung, Pyrolyse, Verbrennungswärme u. Veresterung sowie die Rk. mit Metallen behandelt. Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — Nach unveröffentlichten Verss. der Vff. lagert sich *Phenyltriphenylmethyläther* bei Zimmertemp. in benzol. Lsg. in Ggw. von wenig Phenol in p-Oxytetraphenylmethan um. (J. chem. Educat. 13. 7—19. Jan. 1936. Chicago, Illinois, Univ.) CORTE.

**H. E. Bent und N. B. Keevil**, *Die Elektronenaffinität freier Radikale*. X. *Eine potentiometrische Methode zur Bestimmung von  $\Delta F$  für die Addition von Natrium an organische Verbindungen*. (IX. vgl. C. 1936. I. 2320.) Die Best. der Elektronenaffinität freier Radikale mit Hilfe der Na-Amalgammeth. (vgl. C. 1931. II. 1984) hat insofern gewisse Nachteile, als der Konz.-Bereich der bei Zimmertemp. fl. Na-Amalgame nur klein ist, so daß nur Verb. mit einem entsprechend engen Stabilitätsbereich mit Hilfe dieser Meth. untersucht werden können. Eine 2. Schwierigkeit tritt bei der Unters. von Rkk. auf, die durch eine hohe Aktivierungsenergie charakterisiert sind, so daß bisweilen mehrere Monate zur Erreichung der Gleichgewichtskonz. erforderlich sind. Vff. greifen daher zu einer potentiometr. Meth. zur Best. der freien Energie der Addition von Na an organ. Verb. u. konstruieren eine Zelle, in der die Gesamtrk. in einer Addition von Na an ein Äthan unter Bldg. von 2 Moll. des Na-Deriv. eines freien Radikals

besteht. Die eine Elektrode besteht aus fl. Na-Amalgam, die andere aus blankem Platin. Der Elektrolyt ist eine äth. Lsg. des Rk.-Prod. (NaR). Zur Messung wird das zu untersuchende Äthan (R<sub>2</sub>) in den Elektrolyten an der Pt-Elektrode gebracht. Die Rk. an der Amalgamelektrode ist  $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \ominus$  u. an der Pt-Elektrode  $\text{R}_2 + 2 \ominus \rightarrow 2 \text{R}^-$ . An diese Rkk. schließt sich die Kombination der Ionen zu Ionenpaaren. Die EK. ist durch die Gleichung  $E = E_0 - (R T/n F) \cdot \ln [(NaR)/(Na)(R)]$  (1) gegeben, worin  $E_0 = (R T/n F) \ln K$  u.  $K$  die Gleichgewichtskonstante für die Rk. ist. Der Grund für eine derartige Behandlung der Zellrk. liegt darin, daß in früheren Arbeiten die Änderung der freien Energie, die die Addition von Na an verschied. freie Radikale begleitet, bestimmt wurde, woraus  $E_0$  berechnet werden kann. Die so berechneten  $E_0$ -Werte sind bemerkenswert konstant, u. die geringen Unterschiede können durch Berücksichtigung der Reihe, zu der die Verb. gehört, sowie der Zahl der Bzl.-Ringe im Mol. ungefähr vorausgesagt werden. Der Mittelwert von  $E_0$  ist 1,08 Volt. Vgl. der mit der potentiometr. Meth. erhaltenen  $E_0$ -Werte für *Triphenylmethyl*, *Diphenyl- $\alpha$ -naphthylmethyl* u. *Phenylbiphenyl- $\alpha$ -naphthylmethyl* mit den Werten, die aus den analyt. Daten der früheren Arbeiten berechnet wurden, ergibt, daß die potentiometr. Meth. die freie Energie der Addition von Na mißt. Ferner wurde die potentiometr. Meth. auf *Dibiphenylendiphenyläthan* angewendet. Wieweit diese Verb. dissoziiert ist, ist nicht genau bekannt, doch wurde geschätzt, daß  $\Delta F$  für den Prozeß größer als 7 Cal sein müßte. Dagegen wurde für die EK. ein viel größerer Wert gefunden, als hiernach zu erwarten wäre. Dies kann nur bedeuten, daß die ursprüngliche Annahme,  $E_0$  sei für alle freien Radikale gleich groß, nicht richtig ist. Wird  $E_0$  unter der Annahme berechnet, daß  $\Delta F$  für die Dissoziation mindestens 7 Cal beträgt, so ergibt sich der Wert 1,5 Volt. Demnach ist es sehr unwahrscheinlich, daß die potentiometr. Meth. auch auf die Berechnung der Stärke von C—C-Bindungen angewendet werden kann. Ferner zeigt sich, daß aus Verss., die Na-Amalgam oder Na-K-Legierung zur Spaltung organ. Verbb. verwenden, Schlüsse nur mit großer Vorsicht gezogen werden können. — Der große Unterschied zwischen den  $E_0$ -Werten von *Triphenylmethyl* ( $E_0$  ca. 1,01) u. *Dibiphenylendiphenyläthan* ( $E_0$  ca. 0,60) steht ganz im Einklang mit der relativen Säurestärke der entsprechenden H-Verbb. (*Triphenylmethan* u. *Phenylfluoren*). Vff. diskutieren die enge Beziehung zwischen diesen beiden Rkk. (vgl. Original) u. kommen zu dem Schluß, daß die Leichtigkeit, mit der sich Na an ein Äthan addiert, nicht nur durch die Stärke der C—C-Bindung bestimmt wird, sondern auch durch die Faktoren, die die Säurestärke des entsprechenden Methans bestimmen. Die Ergebnisse der Messungen an *Dibiphenylendiphenyläthan* können in Gliedern der Rk.  $2 \text{Na} + \text{R}_2 \rightarrow 2 \text{NaR}$  (ohne irgendwelche Annahmen bzgl. der Dissoziation des Äthans in ein freies Radikal) ausgedrückt werden. Der so berechnete Wert von  $\Delta F$  beträgt  $-61,9$  Cal. Bzgl. experimenteller Einzelheiten vgl. Original. (*J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1228—33. 7/7. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

CORTE.

**Russell E. Marker**, *Vorschlag für eine empirische Methode zur Vorhersage der Konfiguration optisch-aktiver Kohlenstoffverbindungen*. Mit Hilfe der Daten für die maximale mol. opt. Drehung (ohne Lösungsm. bei 25° für Na-D-Linie), die LEVENE u. Mitarbeiter sowie PICKARD u. KENYON für die Verb. vom Typus I—IV gefunden haben, erteilt Vf. den folgenden Radikalen R folgende Ordnungszahlen zu: —CH<sub>2</sub>. CH<sub>2</sub>Br 1, Isobutyl 2, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br 3, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br 4, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH 5, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 6, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 7, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH 8, Isoamyl 9, —C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> 10, —C<sub>6</sub>H<sub>9</sub> 11, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 12, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 13, —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 14, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 15, —CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 16, —CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 17, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 18, —CH<sub>2</sub>COOH 19, —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 20, —CH<sub>2</sub>OH 21, Isopropyl 22, Methyl 23, —OH 24, —COOH 25, —COO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 26, —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 27, —Br 28, —J 29. Mit Hilfe dieser Ordnungszahlen lassen sich die konfigurativen Beziehungen vieler Verbb. voraussagen u. zwar auf folgendem Wege: Die Anwendung der Ordnungszahlen ist aus den Figuren V—VIII für linksdrehende Milchsäure ersichtlich. Das Dreieck VIII trägt an seinen Ecken die Ordnungs-



zahlen 23, 24 u. 25, die  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OH}$  u.  $\text{COOH}$  entsprechen u. die Größe der Zahlen am Dreieck nimmt im Uhrzeigersinn zu. Entspricht diese Anordnung der linksdrehenden Milchsäure, so entspricht die entgegengesetzte Anordnung (also entgegen der Drehung des Uhrzeigers) dem Enantiomeren. Anwendung der Ordnungszahlen auf sek. Carbinole, die mit der linksdrehenden Milchsäure der Konfiguration nach verwandt sind, ergibt für Methyl-n-propylcarbinol, Methylisopropylcarbinol, Äthyl-n-propylcarbinol u. Äthylisopropylcarbinol die Figuren IX—XII. Da in den Figuren IX—XI die Größe der Zahlen im Uhrzeigersinn zunimmt, so besitzen die linksdrehenden Formen der ersten 3 Carbinole die gleiche Konfiguration wie die linksdrehende Milchsäure. Dagegen zeigt die Fig. XII die entgegengesetzte Anordnung, d. h. die linksdrehende Form von Äthylisopropylcarbinol besitzt die entgegengesetzte Konfiguration wie linksdrehende Milchsäure, während die rechtsdrehende Form des Carbinols die gleiche Konfiguration wie die linksdrehende Milchsäure hat. Diese Befunde entsprechen den experimentellen Ergebnissen von LEVENE u. Mitarbeitern. Bisher konnte Vf. keine Ausnahme von der Regel, die folgendermaßen formuliert wird, finden: Sind bei 2 Verbb. die Ordnungszahlen gleich angeordnet (beide im Uhrzeigersinn oder entgegengesetzt), so besitzen die beiden Verbb. vom gleichen Drehungssinn die gleiche Konfiguration, oder anders ausgedrückt: 2 oder mehrere konfigurativ verwandte Verbb. drehen nach derselben Richtung, wenn die Anordnung der Ordnungszahlen in allen Verbb. die gleiche ist, u. sie drehen nach verschied. Richtungen, wenn die Anordnung der Ordnungszahlen verschied. ist. Anwendung dieser Regel auf Milchsäure u. Mandelsäure ergibt, daß linksdrehende Mandelsäure u. linksdrehende Milchsäure die gleiche Konfiguration besitzen (vgl. auch FREUDENBERG, C. 1933. II. 529). (J. Amer. chem. Soc. 58. 976—78. 5/6. 1936. Pennsylvania, State College.)

CORTE.

G. B. Kistiakowsky und Walter R. Smith, *Die Kinetik der Racemisation von 2,2'-Diamino-6,6'-dimethyldiphenyl*. Es wurde die Geschwindigkeit der Racemisation von 1,2,2'-Diamino-6,6'-dimethyldiphenyl in Diphenylätherlsg. (0,4, 0,96 u. 2,4 g in 100 ccm,  $T = 580,1$ — $658,2^{\circ}$  K) u. in der Gasphase (50 u. 150 mm,  $T = 615$ — $661^{\circ}$  K) bestimmt. Die Rk. ist monomol. u. die Aktivierungsenergie beträgt sowohl in Lsg. als auch in der Gasphase 45100 cal. Die Geschwindigkeit in Lsg. ist gegeben durch die Gleichung  $k = 8,30 \cdot 10^{10} e^{-45100/RT} \text{ sec}^{-1}$  u. in der Gasphase durch die Gleichung  $k = 2,35 \cdot 10^{10} e^{-45100/RT} \text{ sec}^{-1}$ . Wegen der experimentellen Ungenauigkeiten ist es unmöglich, zu sagen, ob die geringere Geschwindigkeit in der Gasphase auf einen kleineren A-Faktor oder auf eine einige 1000 cal größere Aktivierungsenergie zurückzuführen ist. Die Racemisation findet zweifellos dann statt, wenn in den Torsionsschwingungen der Phenylgruppen in der Bindung, die sie verknüpft, genügend Energie zur freien Rotation angesammelt worden ist. Wie bereits ADAMS vermutet hat, wird diese Aktivierungsenergie zur Überwindung der „ster. Hinderung“ der o-Substituenten im ebenen Modell des Mol. gebraucht. Je größer die Hinderung der Substituenten ist, um so größer muß die Aktivierungsenergie sein. In der untersuchten Verb. überdecken sich die Protonen in der  $\text{NH}_2$ - u.  $\text{CH}_3$ -Gruppe um ca.  $0,5 \text{ \AA}$  u. 22500 cal werden benötigt, um die Bindungen einer  $\text{NH}_2$ - u. einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe soweit zu verbiegen u. die Abstoßung zu überwinden, daß ein ebenes Modell möglich ist. Der von Vff. gefundene A-Faktor (ca.  $10^{11}$ ) ist beträchtlich kleiner als die gewöhnlichen A-Faktoren ( $10^{12}$  bis  $10^{14}$ ) monomol. Rkk., doch ist er von derselben Größenordnung wie die A-Faktoren, die bei der cis-trans-Isomerisation von Stilben u. Zimtsäuremethylester gefunden wurden (vgl. C. 1935. I. 2965). Dies ist qualitativ verständlich, wenn bei diesen Prozessen dieselbe Bewegung, nämlich die Rotation schwerer Gruppen, für die Rk. verantwortlich ist. Auf Grund ihrer eigenen Ergebnisse sowie der von KUHN u. ALBRECHT (Liebigs Ann. Chem. 455 [1927]. 272. 458 [1927]. 221) u. LI u. ADAMS (C. 1935. II. 3098) nehmen Vff. an, daß die A-Faktoren von Rkk., die die Rotation schwerer Gruppen benötigen, beträchtlich kleiner sind als die gewöhnlicher Zors-Reaktionen. Die Diphenylderivv., deren Aktivierungsenergie merklich kleiner als ca. 20000 cal ist, sollten sich so schnell racemisieren, daß eine Spaltung des rac. Gemisches unmöglich ist. Dies scheint bei 2,2'-Dibromverb. (vgl. SEARLE u. ADAMS, C. 1935. I. 61, sowie PATTERSON u. ADAMS, C. 1935. II. 47) zuzutreffen, während bei den Dijodverb. (vgl. SEARLE u. ADAMS, C. 1933. II. 705) die Hinderung ungefähr gerade die Größe von 20000 cal erreichen muß. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1043—45. 5/6. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

CORTE.

Marcel Delépine, *Die Bildung von aktiven Racematen als neue Methode zur Spaltung von Racemkörpern und als Mittel zur Bestimmung der Konfiguration von Homöomeren.*

Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 1689 referierten Arbeit. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. IV. 177—80. 1934.) OSTERTAG.

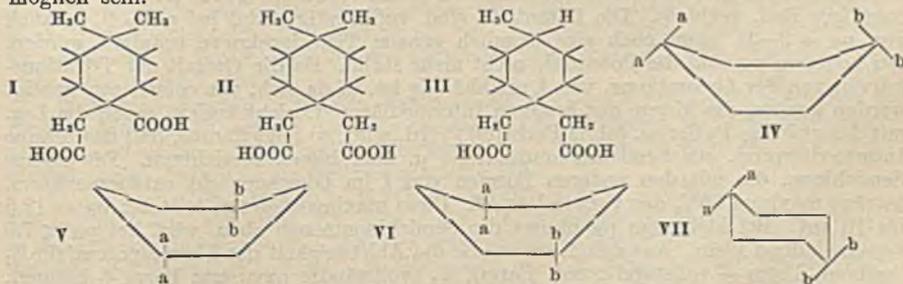
**G. B. Kistiakowsky und Walter R. Smith**, *Kinetik thermischer cis-trans-Isomerisationen*. V. (IV. vgl. C. 1935. I. 2965.) Es wurde die Kinetik der therm. cis-trans-Isomerisation von *Buten-(2)* bei verschied. Drucken u. Temp. untersucht. Während des Verlaufes eines Vers. scheint die Rk. annähernd 1. Ordnung zu sein, aber 2. Ordnung mit Bezug auf den Anfangsdruck. Die Daten bei hohen Drucken (ca. 1440 mm) weichen davon vollständig ab u. entbehren bisher jeder plausiblen Erklärung. Der Temp.-Koeff. der Rk. ergibt eine derartig kleine Aktivierungsenergie (ca. 18 000 cal), daß der temperaturunabhängige Faktor von der Größenordnung 1 sein müßte. Da dies kaum mit der Theorie monomolekularer Rkk. in Einklang zu bringen ist, führen Vf. ihre Vers.-Ergebnisse auf einen Kettenmechanismus unbekannter Natur zurück. Die einzige Folgerung, die die Verss. dann noch zulassen, ist die, daß die unimol. Isomerisationsgeschwindigkeit sehr klein ist. Für die Gleichgewichtskonstante der therm. Isomerisation bei 663° K ergibt sich aus den Verss. der Wert 1,12, der 52,8% trans-Isomerem entspricht. Verss. bei 620° K zeigten, daß die Lage des Gleichgewichts nicht wesentlich gegenüber der Lage bei 663° K verschoben ist. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 58. 766—68. 6/5. 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) CORTE.

**Roy W. Harkness**, *Kinetik thermischer cis-trans-Isomerisationen*. KISTIAKOWSKY u. SMITH (vgl. vorst. Ref.) haben gezeigt, daß die cis-trans-Isomerisation von *Buten-(2)* während des Verlaufes eines Vers. annähernd 1. Ordnung zu sein scheint, aber 2. Ordnung bezogen auf den Anfangsdruck. Vf. weist darauf hin, daß, wenn die Gleichgewichtskonstante wie bei dieser Rk. annähernd 1 ist, die Geschwindigkeit in einem gegebenen Vers. für eine bimol. Rk. nicht zu unterscheiden ist von der für eine Rk. 1. Ordnung berechneten. Unter Zugrundelegung des von KISTIAKOWSKY u. SMITH gefundenen Gleichgewichts zeigt Vf., daß sich alle erhaltenen Resultate, mit Ausnahme der beiden Verss. bei 1440 mm, mit der Hypothese eines bimol. Mechanismus für die Isomerisation in Einklang bringen lassen. Diese Hypothese läßt sich am einfachsten dadurch prüfen, daß der Einfl. inerter Gase auf die Isomerisation untersucht wird. Vf. glaubt, daß die Annahme eines bimol. Mechanismus einige Schwierigkeiten bei der Erklärung der niedrigen Aktivierungsenergie u. bei der Forderung eines Kettenmechanismus unbekannter Natur beseitigt. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1058—59. 5/6. 1936. Norwood, Pa., Sun Oil Co.) CORTE.

**H. G. Trieschmann**, *Untersuchungen über zwischenmolekulare Kraftwirkungen an den isomeren 2,3-Dibrombutanen*. Vf. versucht, bei den isomeren 2,3-Dibrombutanen durch Messung von Erscheinungen, die auf das Wirken von zwischenmol. Kräften zurückzuführen sind, einen Entscheid darüber herbeizuführen, welches Isomere als akt. u. welches als meso-Form anzusprechen ist. Die isomeren Dibrombutane wurden aus den isomeren  $\beta$ -Butylenen hergestellt, deren stereochem. Dist. ebenfalls nicht sicher ist, u. durch fraktionierte Dest. gereinigt, doch ist anzunehmen, daß die zur Unters. verwendeten Substanzen lediglich hochprozentige Anreicherungen jeweils der einen Form darstellen. Auch bezweifelt Vf., daß eine völlige Reindarst. überhaupt möglich ist, da bei der Darst. der Butylene immer ein Gemisch entsteht u. weitere Umlagerungen bei der Bromierung immerhin möglich erscheinen. Auch zeigte eine Wiederholung eines Teiles der Messungen an den gleichen Substanzen nach 3 Jahren, daß die höher sd. Form der Dibrombutane zu mehr als 60% in die niedrsgd. übergegangen war. Für die niedrsgd. (hochsd.) Form des 2,3-Dibrombutans ergaben sich folgende Konstanten:  $K_{p,760} 159^\circ (161^\circ)$ ,  $n_D^{22} = 1,51100 (1,51330)$ ,  $(d \text{ n/d } T)^{22^\circ} = 0,00046 (0,00046)$ ,  $d^{20}_4 = 1,78105 (1,78925)$ , DE. 8,96 (8,72), Orientierungspolarisation  $P_1' = 51,76 (50,57)$ , Mol.-Refr.  $P_1''_{el} = 36,28 (36,30)$ , elektr. Moment  $\mu = 2,20 \cdot 10^{-18} (2,20 \cdot 10^{-18})$ , Verdampfungswärme  $\lambda = 9,00 \text{ Cal/Mol. } (9,12)$ , Oberflächenspannung  $\sigma = 24,21 \text{ dyn/cm } (24,29)$ . Ferner wurden noch die Ramanfrequenzen u. die UV-Absorption bestimmt. Die Werte für  $n$ ,  $d$  u. DE. können ohne weiteres nicht zum Konst.-Entscheid herangezogen werden, da z. B. im höheren  $d$  u. dem dadurch bedingten höheren  $n$  der höher sd. Form ein rein ster. bedingter Packungseffekt zum Ausdruck kommen kann.  $P_1''_{el}$  beider Substanzen ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die größere DE. der niedrsgd. Form weist jedoch in Verb. mit  $d$  (in  $P_1'$ ) auf geringere zwischenmol. Kraftwrkkg. zwischen den Mol. der niedrsgd. Form hin. In die gleiche Richtung deuten die Unterschiede im  $K_p$ . u. in  $\lambda$ , sowie die Tatsache, daß die Absorptionskurve der hochsd. Form nach kurzen Wellen hin verschoben ist. Auf Grund dieser Messungen ist demnach anzunehmen, daß das höher sd. 2,3-Dibrombutan die

akt. Form, das niedrigsd. die meso-Form u. entsprechend das höher sd.  $\beta$ -Butylen die cis-, das niedrigsd. die trans-Verb. ist. Auffallend ist der hohe  $\mu$ -Wert, der zeigt, daß von einer starken Bevorzugung der trans-Lage nicht gesprochen werden kann, zumal auch die Einführung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen im Vgl. zum 1,2-Dibromäthan infolge Erhöhung der Anziehung bedingenden Dispersionskräfte eine gleichmäßige Verteilung der Rotationsisomeren auf die 3 möglichen Azimute zur Folge haben sollte. Diese Wrkg. der  $\text{CH}_3$ -Gruppen kommt auch darin zum Ausdruck, daß bei den  $\beta$ -Butylenen von einer starken Bevorzugung der trans-Stellung nicht mehr gesprochen werden kann (vgl. KISTIAKOWSKY u. SMITH, vorvoriges Ref.). Die Größe des Momentes der Dibrombutane kann mit Verdrillungsschwingungen um die Ruhelage allein nicht erklärt werden. (Z. physik. Chem. Abt. B 33. 283—89. Aug. 1936. Würzburg.) CORTE.

R. F. Miller und Roger Adams, Beitrag zu der vielenigen Isomerie von Cyclohexanen. Um die Unters. von QUADRAT-I-KHUDA (C. 1936. I. 4132) zu ergänzen, haben Vff. 4,4-Dimethyl-1-carboxycyclohexylelessigsäure (I), 4,4-Dimethylcyclohexan-1,1-diessigsäure (II) u. 4-Methylcyclohexan-1,1-diessigsäure (III) hergestellt u. die  $\text{NH}_4$ -Salze, die freien Säuren sowie die Anhydride sorgfältigen fraktionierten Kristallisationen unterworfen, ohne jedoch Anzeichen dafür zu erhalten, daß mehr als eine einzige Verb. jeder der Formeln I—III entspricht. Obwohl vielenigen Formen von Cyclohexanen bereits früher in den Bereich der Möglichkeit gezogen worden sind, ist bisher die Zahl der theoret. möglichen Isomeren bei den substituierten Verbb. nicht diskutiert worden. Die Z-Form (Sesselform) ist symm. u. folglich führen gleiche Substituenten an je 2 C-Atomen an entgegengesetzten Enden des Mol. zu ident. Strukturen. Dagegen ist die C-Form (Wannenform) asymm., wodurch mehrere isomere Modifikationen entstehen können, sofern die Konfiguration nicht veränderlich ist. Für Moll. vom Typus  $\text{a}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{b}_2$  können somit die 4 Formen IV—VII geschrieben werden, von denen V u. VI Spiegelbilder sind. Die C-Form kann jedoch „beweglich“ sein, da die gegenseitige Umwandlung der Modelle von IV, V u. VI ohne wesentliche Spannung stattfindet. Dies stimmt auch mit den geometr. Ableitungen von COHEN (C. 1935. II. 1153) überein. Eine weit größere Verzerrung ist dagegen notwendig, um die C-Form in eine Z-Form umzuwandeln, so daß die Existenz von nur 2 Formen, nämlich einer C- u. einer Z-Form, zu erwarten wäre. Bei Verbb. vom Typus  $\text{a}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{bc}$  sind 6 C-Formen u. 2 Z-Formen möglich, von denen 2 Paar Spiegelbilder sind. Unter der Annahme, daß die C-Form beweglich ist, ist jedoch nur eine C-Form möglich, so daß noch 3 vielenigen Isomere verbleiben. Jede isomere Z-Form sollte eine besondere Verb. darstellen, da Umwandlung einer Z-Form in eine andere erhebliche Spannung benötigt. Bei Verbb. vom Typus  $\text{abC}_6\text{H}_8\text{cd}$  sind 12 C-Formen u. 4 Z-Formen möglich, von denen 4 Paare Spiegelbilder sind; sind die C-Formen beweglich, so ist nur eine C-Form möglich u. es verbleiben noch 5 Isomere. Demnach müßten für die von QUADRAT-I-KHUDA untersuchten 4-Methyl-1-carboxycyclohexylelessigsäure nicht 4, sondern 5 Modifikationen möglich sein.

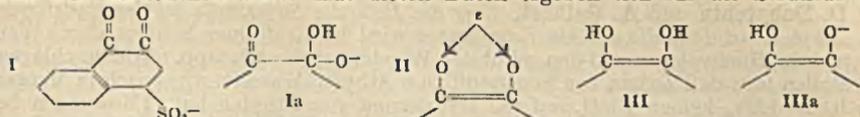


Versuche. 4,4-Dimethylcyclohexanol, durch Red. von 1-Methyl-1-dichlor-methylcyclohexadien-(2,5)-on-(4) (vgl. VON AUWERS u. KEIL, Ber. dtsh. chem. Ges. 35 [1902]. 4207) in alkoh. Lsg. mit RANEY-Ni u.  $\text{H}_2$  bei 2—3 at unter Zusatz der zur Neutralisation der entstehenden HCl nötigen Menge gepulverter NaOH; Kp., 68°, F. 37°. — 3,3-Dimethylpentandiol-(1,5),  $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{O}_2$ , durch Red. von 3,3-Dimethylglutarsäure (aus Dimethyldihydroresorcin) mit Cu-Chromoxydkatalysator u.  $\text{H}_2$  bei 250 at; Kp., 132°. — 3,3-Dimethyl-1,5-dichlorpentan, aus vorigem beim Kochen mit  $\text{SOCl}_2$ ; Kp., 135°. — 3,3-Dimethyl-1,5-dicyanpentan,  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$ , aus vorigem beim Kochen mit NaCN in 50%ig. A. (96 Std.n.); Kp., 155—157°,  $n_D^{20} = 1,4404$ ,  $D_4^{20} = 1,0936$ . —

4,4-Dimethylpimelinsäurediäthylester,  $C_{13}H_{24}O_4$ , aus vorigem beim Kochen mit A. u. konz.  $H_2SO_4$  (20 Stdn.); Kp.,  $135^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,5632$ ,  $D_{20}^{20} = 0,9732$ . — 4,4-Dimethylcyclohexanon, aus vorigem beim Kochen mit  $Ba(OH)_2$  in W. u. Dest. des entstehenden Prod. bei  $300^\circ$ ; aus PAc., F.  $38^\circ$ , oder durch Oxydation von 4,4-Dimethylcyclohexanol (vgl. VON AUWERS, l. c.), F.  $40-42^\circ$ . — 4,4-Dimethylcyclohexylidencyanessigsäureäthylester,  $C_{13}H_{19}O_2N$ , aus vorigem mit Cyanessigsäureäthylester in Ggw. von Piperidin Kp.,  $155^\circ$ , F.  $50^\circ$ . — 4,4-Dimethylcyclohexan-1-Cyan-1- $\alpha$ -cyanessigsäureäthylester, aus vorigem in A. mit wss. KCN-Lsg. — 4,4-Dimethyl-1-carboxycyclohexylessigsäure,  $C_{11}H_{18}O_4$ , aus vorigem beim Kochen mit konz. HCl (10 Stdn.). Anhydrid,  $C_{11}H_{16}O_3$ , aus Lsg., weiße Krystalle, F.  $124^\circ$ . —  $\omega$ -Imid der  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-4,4-dimethylcyclohexan-1,1-diessigsäure,  $C_{14}H_{17}O_4N_3$ , durch Einleiten von  $NH_3$  in eine Lsg. von 4,4-Dimethylcyclohexanon u. Cyanessigsäureäthylester in absol. A. bis zur Sättigung u. Behandlung des entstehenden  $NH_4$ -Salzes mit heißer, verd. HCl; aus A., F.  $230^\circ$  (Zers.). — 4,4-Dimethylcyclohexan-1,1-diessigsäure,  $C_{12}H_{20}O_4$ , aus vorigem beim Kochen mit  $70\%$ ig.  $H_2SO_4$  bis zum Aufhören der  $CO_2$ -Entw.; aus A., weiße Krystalle, F.  $213-218^\circ$  (Capillarrohr), F.  $230^\circ$  (Maquenneblock). Anhydrid,  $C_{12}H_{18}O_3$ , aus PAe., F.  $86^\circ$ . — 4-Methylcyclohexan-1,1-diessigsäure wurde nach DESAI hergestellt. — Bzgl. der fraktionierten Krystallisationen vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 58. 787—91. 6/5. 1936. Urbana, Ill., Univ.) CORTE.

Leonor Michaelis, *Potentiometrische Untersuchung von  $\beta$ -Naphthochinonsulfonat. Ein weiterer Beitrag zum Semichinonproblem.* Chinone können im allg. durch partielle Red. in Chinhydrone übergeführt werden, doch konnte dieser Vorgang bisher für ein eigentliches Chinon nicht potentiometr. verfolgt werden, sondern nur an Verb., die nur in einem weiteren Sinne als chinoide Verb. bezeichnet werden können (Phenazinderiv.,  $\gamma,\gamma'$ -Dipyridylderiv. u. a.) u. alle kation. Chinhydrone bilden. Diese halbred. Formen wurden als Semichinonradikale (im Gegensatz zu bimol. Merichinonen) erkannt, u. ihre Existenz wird durch zunehmende Acidität der Lsg. begünstigt. Früher (vgl. C. 1936. I. 3489) hat Vf. die Vermutung ausgesprochen, daß bei den wahren Chinonen, die anion. Red.-Prodd. liefern, die Existenz der intermediären Formen durch zunehmende Alkalinität begünstigt werden sollte, was durch die Unters. von HILL u. SHAFFER an Anthrachinonsulfonaten bestätigt wird. Der Grund dafür, daß es bisher schwierig war, ein geeignetes wahres Chinon zu finden, liegt darin, daß wahre Chinone in Anwesenheit von Alkali sehr empfindlich sind u. irreversibel zerstört werden, so daß gerade in dem  $pH$ -Bereich, in dem sich die Bldg. eines Semichinons bei partieller Red. zeigen sollte, das Syst. durch Zerstörung des Chinons zusammenbricht. Dagegen fand Vf., daß  $\beta$ -Naphthochinonsulfonat (I) für die potentiometr. Unters. geeignet ist. Wird gelbes I in saurer Lsg. red., so findet eine gewöhnliche Red. zum fast farblosen Leukofarbstoff statt. Die Titrationskurve ist genau die eines 2-Elektronensyst.; das Indexpotential (C. 1932. II. 3379) beträgt bei  $30^\circ$   $14,3$  mV. Wird die Red. bei  $pH = 9-12$  durchgeführt, so tritt intermediär eine intensive braune Farbe auf, die bei vollständiger Red. verblaßt. Die Potentiale sind vollständig stabil bei  $pH = 9$ , u. auch von  $pH = 9-11$  kann noch eine ziemlich genaue Titrationskurve erhalten werden. Bei höherem  $pH$  sind die Potentiale nicht mehr stabil. Da die Gestalt der Titrationskurven von der Gesamtkonz. von I unabhängig ist, u. da sich, wie colorimetr. gezeigt werden konnte, die Menge des braunen Intermediärprod. nicht ändert, wenn die Lsg. mit der gleichen Pufferlsg. (ohne Farbstoff) verd. wird, so folgt daraus, daß das braune Intermediärprod. ein Semichinonradikal ist u. kein bimol. Merichinon. Die Menge Semichinon, die mit den anderen Formen von I im Gleichgewicht existieren kann, beträgt maximal  $50\%$  des verwendeten I. Diese maximale Menge tritt bei  $pH = 12,5$  bis  $10$  auf. Bei kleinerem  $pH$  nimmt die Semichinonmenge ab u. wird bei  $pH < 7,5$  verschwindend klein. Aus den Kurven, die die Abhängigkeit der Normalpotentiale  $E_1$  (halbred. Form + vollständig red. Form),  $E_2$  (vollständig oxydierte Form + halbred. Form) u.  $E_m$  (Potential bei  $50\%$ ig. Red.) vom  $pH$  zeigen, ergibt sich, daß die red. Form eine Säuredissoziationskonstante,  $pK = 8,2$ , besitzt. Eine 2. Konstante der red. Form ist wegen der 2. OH-Gruppe zu erwarten; diese ist  $\geq 11$  u. liegt so außerhalb des Vers.-Bereiches. Ihre Existenz ergibt sich daraus, daß der Leukofarbstoff bei Red. mit Hydrosulfite farblos ist bei  $pH < 11$ , aber gelb in n-NaOH. Die oxydierte Form besitzt (abgesehen von der Ionisationskonstanten der Sulfonsäuregruppe) eine Dissoziationskonstante  $pK = 10,0$ , die durch acidimetr. Titration von I mit der Glaselektrode sowie dadurch bestätigt wird, daß I bei  $pH < 10$  gelb u. bei höherem  $pH$  nahezu farblos ist. Diese Dissoziationskonstante führt Vf. darauf zurück, daß sich eine C=O-Gruppe

mit OH<sup>-</sup> unter Bldg. von  $=C < \begin{matrix} OH \\ O^- \end{matrix}$  verbindet. Das Semichinon zeigt oberhalb p<sub>H</sub> = 8 keine Dissoziationskonstante. Aus diesen Daten ergeben sich für die Struktur der



einzelnen Formen bei p<sub>H</sub> < 8 die Formeln I, II u. III. Ia ist die ionisierte Form des Chinons, III a die des Hydrochinons. Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 873—78. 5/6. 1936. New York, N. Y., The Rockefeller Inst. for Medical Research.)

CORTE.

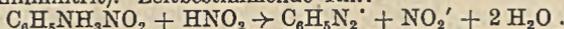
**Albert Wassermann**, *Kinetik bimolekularer Assoziationen in Lösung und im gasförmigen Zustande. Der Mechanismus von Additionen an Doppelbindungen.* IV. (III. vgl. C. 1936. II. 2119.) Ausführliche Wiedergabe der C. 1936. II. 3775. 3776 referierten Arbeiten mit experimentellen Einzelheiten bzgl. der kinet. Messungen an den Rkk. zwischen Cyclopentadien u. Acrolein, Benzochinon, Cyclopentadien,  $\alpha$ -Naphthochinon bzw. Cyclopentadien-Benzochinon in benzol. Lösung. Für die Rk. zwischen Cyclopentadien u. Benzochinon beträgt  $Z = 3,0 \cdot 10^{-6}$  l/g-Mol. sec. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1028—34. Juli. London, Univ. College.)

CORTE.

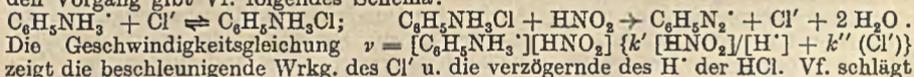
**R. J. Lewina, D. A. Petrow und D. M. Trachtenberg**, *Zur Frage nach dem Mechanismus der irreversiblen Katalyse ungesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe mit einer doppelten Bindung außerhalb des Ringes.* Zur Deutung des Mechanismus der katalyt. Umwandlung cycl. KW-stoffe mit einer ungesätt. Seitenkette (C. 1925. I. 371. 1929. I. 1639) waren 2 Rk.-Schemata erörtert worden (C. 1936. I. 4289): 1. eine katalyt. Isomerisierung des KW-stoffs unter Wanderung der Doppelbindung in den Ring mit nachfolgender nicht umkehrbarer Katalyse des prim. entstandenen Cyclohexenderiv.; 2. eine gleichzeitige Dehydrierung u. Hydrierung, wobei durch den bei der Dehydrierung der ursprünglichen Cyclohexanverb. freiwerdenden H<sub>2</sub> die ungesätt. Seitenkette sowohl im ursprünglichen KW-stoff wie in seinem Dehydrierungsprod., dem Bzl.-KW-stoff, hydriert wird. Falls die 2. Annahme zutrifft, sollte es möglich sein, unter den Bedingungen der irreversiblen Katalyse einen Cyclohexan-KW-stoff im Gemisch mit einem Olefin zu dehydrieren u. zugleich das als H-Acceptor fungierende Olefin zu hydrieren. Demgemäß wurden folgende KW-stoffpaare: Cyclohexan u. Diallyl, Methylcyclohexan u. Hepten-1, Dimethylcyclohexan u. 6-Methylhepten-1, Dimethylcyclohexan u. Allylbenzol im CO<sub>2</sub>-Strom über platinierete Kohle (30% Pt) geleitet. Es zeigte sich, daß nach 2-maligem Überleiten bei 200° nur 20—50% u. erst bei 300° 85% der ungesätt. Verb. hydriert waren, während die nicht umkehrbare Katalyse cycl. KW-stoffe mit ungesätt. Seitenkette bereits nach 1-maligem Überleiten bei 200° vollständig war. Auf Grund dieser Feststellung halten Vf. die 1. bzgl. des Rk.-Mechanismus gemachte Annahme für wahrscheinlicher als die durch den Modellvers. nicht bestätigte 2. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1496—99. 1936. Moskau, Staats-univ., ZELINSKY-Labor.)

MAURACH.

**Hermann Schmid**, *Über den Mechanismus der Diazotierung.* (Mitbearbeitet von **Gustav Muhr**.) Vf. hat für die Diazotierung in schwefelsaurer Lsg. folgenden Mechanismus aufgestellt: Vorgelagertes Gleichgewicht:  $C_6H_5NH_3^+ + NO_2^- \rightleftharpoons C_6H_5NH_3NO_2$  (umgelagertes Anilinnitrit). Zeitbestimmende Rk.:



Die jeweilige Lage der chem. Rk. wird durch Unterbrechen mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH-haltiger KOH u. darauffolgende photometr. Best. des Oxyazobenzols festgestellt. Aus der Tatsache, daß bei niedriger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. ein Überschuß an C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> weniger beschleunigend wirkt, als der 1. Ordnung entsprechen würde, folgert Vf., daß bei niedriger H<sup>+</sup>-Konz. das umgelagerte Anilinnitrit sehr weitgehend undissoziiert ist, während n. Anilinnitrit prakt. völlig dissoziiert ist. Es ergibt sich, daß hauptsächlich nur undissoziierte Anilinverb. mit HNO<sub>2</sub> reagieren. — In salzsaurer Lsg. tritt eine Chlorionenkatalyse auf, die bei HCl-Konz. oberhalb 0,4 Mol/l allein geschwindigkeitsbestimmend wird. Für den Vorgang gibt Vf. folgendes Schema:

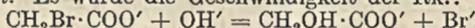


Die Geschwindigkeitsgleichung  $v = [C_6H_5NH_3^+][HNO_2] \{k' [HNO_2]/[H^+] + k'' (Cl^-)\}$  zeigt die beschleunigende Wrkg. des Cl<sup>-</sup> u. die verzögernde des H<sup>+</sup> der HCl. Vf. schlägt

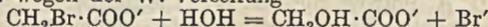
für solche Stoffe, deren Zerfall einen positiven u. einen negativen Katalysator liefert, den Namen „polare Katalysatoren“ vor. (Ber. dtsch. chem. Ges. 70. 421—24. 3/3. 1937. Wien, Techn. Hochschule, Inst. f. anorg. u. analyt. Chemie.) ERBE.

**D. Dobytehin und A. Gelbart**, *Über die Rolle des Sauerstoffs bei der Hydrierung von Äthylen mit Palladium*. Als Katalysator wird Pd in dünner Schicht durch Verdampfen im Hochvakuum auf den gekühlten Wandungen der Glasapp. niedergeschlagen. Vff. stellen fest, daß Zusatz von Sauerstoff zum Äthylen-Wasserstoffgemisch in Mengen von 0,01—1,0% keinen Einfl. auf die Hydrierung von Äthylen hat. (Messungen bei Raumtemp. u. bei Drucken von 15—23 mm Hg.) Vorbehandlung des Katalysators mit Sauerstoff oder mit Knallgas (dessen Rk. er ebenfalls beschleunigt) aktiviert ihn in bezug auf die Hydrierung von Äthylen, wobei die Aktivität bei wiederholter Behandlung mit Knallgas dauernd gesteigert wird, während sonst bei längerem Gebrauch Ermüdungserscheinungen des Katalysators auftreten. Es wird gezeigt, daß die Wirksamkeit des Knallgases bei seiner Rk. auf Oxydation u. Red. des Pd beruht, wobei dessen Oberfläche aufgeraut wird u. akt. Zentren entstehen. (Acta physicochim. URSS 6. 95—104. 1937. Leningrad, Staatl. Inst. f. hohe Drucke.) ERBE.

**A. v. Kiss und I. Bossányi**, *Über den Mechanismus der Monobromacetat- und Hydroxylionenreaktion*. Es wurde die Geschwindigkeit der Rk.:



bei 65° in Ggw. von Na-Ionen in verd. Lsgg. gemessen. Aus den Vers.-Daten ergibt sich, daß diese Rk. wegen der W.-Verseifung

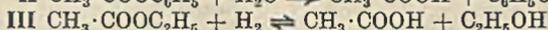
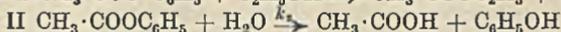
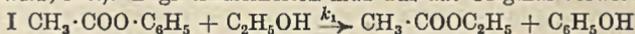


eine anormale kinet. Salzwirk. aufweist. Wird die Nebenrk. der W.-Verseifung berücksichtigt, so wird die BRÖNSTED-DEBYE-HÜCKELsche Gleichung bis zur Ionenstärke 0,02 quantitativ befolgt. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Acta chem., mineral. physic. Univ. Szeged 5. 10—17. April 1936. Szeged, Ungarn, Univ. [Orig.: dtseh.]) CORTE.

**A. v. Kiss und R. Kukai**, *Über den Mechanismus der Acetoxypropionat- und Hydroxylionenreaktion*. Es wird die Geschwindigkeit der Rk. zwischen  $\alpha$ -Acetoxypropionaten u. OH-Ionen in Ggw. von Na-, Li-, K-, Ca-, Sr- u. Ba-Ionen ohne Salzzusatz u. in verschied. konz. Lsgg. einiger Neutralsalze (NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl) bei Temp. zwischen 5 u. 45° gemessen. An Hand des Vers.-Materials wird gezeigt, daß die Rk. der stöchiometr. Gleichung gemäß glatt bimol. verläuft, daß nur die orientierten Zusammenstöße von OH-Ionen u. Acetoxypropionaten zur Rk. führen, u. daß die Anzahl dieser Art von Zusammenstößen von der relativen Konz. der Rk.-Komponenten abhängt. Nitrate u. Sulfate lassen den Mechanismus der Rk. unverändert. In konz. Chloridlsgg. geht als Nebenrk. die Bldg. von Chlorpropionaten vor sich. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Acta chem., mineral. physic. Univ. Szeged 5. 17—26. April 1936. Szeged, Ungarn, Univ. [Orig.: dtseh.]) CORTE.

**William A. Waters**, *Eine kinetische Untersuchung der Hydrolyse und Alkohololyse von Phenylacetat*. Um den von LOWRY (J. chem. Soc. [London] 127 [1925]. 1380) angenommenen Mechanismus der Veresterung u. Hydrolyse zu prüfen, wurde die Zers. von Phenylacetat durch A.-W.-Mischungen (50—95% A.) in Ggw. von HCl (0,01 bis 0,4-n.) untersucht. Es zeigte sich, daß die Rkk. I u. II gleichzeitig mit vergleichbarer Geschwindigkeit verlaufen, u. daß als Folgerk. von I die Rk. III stattfindet. Die quantitative irreversible Bldg. von Phenol liefert die stärkste Stütze für die Annahme von LAPWORTH (J. chem. Soc. [London] 101 [1912]. 273), daß Carbonsäureester in Ggw. von Säuren Hydrolyse u. Alkohololyse erleiden durch Abspaltung einer Alkoxygruppe u. nicht einer Alkylgruppe. Im allg. sind die Geschwindigkeiten der Rkk. I u. II proportional den Konz. der HCl. Bei 95%ig. A. steigt die Geschwindigkeit mit der HCl-Konz. stärker als linear an, u. ähnliche geringe Abweichungen von der Proportionalität wurden in allen anderen Lösungsm.-Gemischen gefunden, die aber mit zunehmendem W.-Geh. des Lösungsm. abnehmen. Daraus geht hervor, daß beim Übergang von W. zu A. eine Änderung in der Aktivität des H-Ions eintritt. Die Geschwindigkeit der Phenolbldg. ändert sich bei 50—70%ig. A. prakt. nicht u. steigt dann bei höheren A.-Konz. an, während die Geschwindigkeit der Essigsäurebldg. allmählich abnimmt. Der *E*-Wert (aus der ARRHENIUS-Gleichung  $k = A \cdot e^{-E/RT}$ ) für die Phenolbldg. ist zwischen 50 u. 90% A. konstant u. beträgt  $16320 \pm 200$  cal, obwohl er auf ca. die Hälfte abfällt bei Verwendung von 95%ig. A., für den jedoch die Rk.-Geschwindigkeit nicht proportional der Acidität ist. Der *E*-Wert für die Essigsäurebldg. wurde bei allen Lösungsm.-Gemischen zu  $16600 \pm 1000$  cal bestimmt. Die Änderungen der Rk.-

Geschwindigkeit mit der Lösungsm.-Zus. können prakt. alle als Änderungen von  $A$  ausgedrückt werden. So entspricht die Abnahme der Konstanten der Essigsäurebildg. eng der mol. Abnahme des  $W$ . im Lösungsmittel. Ferner ändert sich das Verhältnis  $k_2/(k_1 + k_2)$  nicht merklich mit der Temp. (20—40°). Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Esterhydrolyse in saurer Lsg. eine unimol. Rk. ist, die zwischen aktivierten Ester-Protonkomplexen u. n. Lösungsm.-Moll. stattfindet (vgl. LOWRY, l. c.). Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.



(J. chem. Soc. [London] 1936. 1014—23. Juli. Durham, Univ.)

CORTE.

**W. M. D. Bryant und Donald Milton Smith**, *Einfluß der Struktur auf die Verseifung. Verbesserte analytische Technik für Ester*. Vff. haben eine analyt. Meth. zur quantitativen Verseifung von Estern ausgearbeitet, die es gestattet, nahezu alle Typen von Carbonsäureestern zu verseifen. Die Verseifung wird in einem geschlossenen Glasgefäß unter Verwendung von überschüssiger 2-n. NaOH in 90%ig. CH<sub>3</sub>OH durchgeführt. Für die meisten Ester genügt es, das Rk.-Gemisch 30 Min. lang auf 60° zu erhitzen. Stabiler Ester werden durch längeres Erhitzen (je nach der Struktur) auf 100° verseift. Fast alle Klassen von Carbonsäureestern können nach dieser Meth. mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,3\%$  analysiert werden. Um einen Anhalt dafür zu gewinnen, welche Zeit zur vollständigen Verseifung einer Substanz nötig ist, haben Vff. die relativen Geschwindigkeiten der Verseifung von Estern verschied. Struktur bei Verwendung von 0,5-n. NaOH in 90%ig. CH<sub>3</sub>OH bei 60° untersucht (die Zahlen bedeuten %/o verseift nach 10, 20 u. 30 Min.): *n*-Butylacetat 99,5, 100,0, 100,0; *n*-Propylpropionat 97,5, 99,5, 100,0; *n*-Buttersäureäthylester 90,0, 98,5, 100,0; *n*-Valeriansäureäthylester 88,0, 98,0, 100,0; *n*-Buttersäure-*n*-butylester 89,5, 98,0, 100,0; *n*-Capronsäure-*n*-amylester 94,0, 99,5, 100,0; Malonsäureäthylester 95,5, 97,5, 99,5; Propionsäureisobutylester 99,5, 100,0, 100,0; *n*-Buttersäureisobutylester 91,0, 98,0, 100,0; Propionsäureisopropylester 95,0, 99,5, 100,0; sek.-Butylacetat 98,5, 100,0, 100,0; 2,2-Dimethylbutyl-3-acetat 38,5, 62,0, 76,5; 2,4-Dimethylpentyl-3-acetat 9,0, 14,0, 19,0; tert.-Butylacetat 31,5, 76,0, 88,0; Isobuttersäuremethylester 75,0, 93,0, 98,0; Isobuttersäureäthylester 79,0, 93,5, 97,5;  $\alpha$ -Methylbuttersäuremethylester 40,5, 64,0, 77,0;  $\beta$ -Methylbuttersäuremethylester 58,0, 83,5, 91,0; Isobuttersäure-*n*-propylester 67,0, 91,0, 97,0;  $\alpha$ -Methylbuttersäureäthylester 20,0, 33,0, 44,5;  $\beta$ -Methylbuttersäureäthylester 51,0, 76,0, 90,0; Tiglinsäureäthylester 22,0, 44,5, 60,0; 2-Methylpentansäuremethylester 26,0, 42,0, 54,0; Trimethyllessigsäureäthylester 6,0, 18,0, 27,5; Äthylmalonsäureäthylester 62,0, 68,0, 77,5; Diäthylmalonsäureäthylester 7,0, 9,0, 11,0; Isobuttersäureisobutylester 55,0, 90,5, 97,5; Trimethyllessigsäure-2,4-dimethylpentyl-3-ester 0,1, 0,4, 0,7; Essigsäurecyclohexylester 98,5, 99,0, 100,0; Essigsäurephenylester 94,0, 98,5, 100,0; Phthalsäure-*n*-butylester 58,0, 75,0, 84,0. Die Verss. zeigen, daß Einführung von Alkylsubstituenten in die Acyl- bzw. Alkoxygruppe die Verseifung verzögert, u. zwar um so mehr, je näher die Substituenten an der COO-Gruppe liegen. Die Hinderung, die  $\alpha$ -Alkylgruppen im Säureradikal ausüben, ist selbst bei den einfachen Verb. (Isobuttersäureester) merklich u. nimmt beim Übergang zu den Säuren mit 5 u. 6 C-Atomen sowie mit der Anzahl der  $\alpha$ -Alkylgruppen zu. Die ster. Hinderung, die durch Alkylsubstitution im Alkoxyradikal eintritt, ist bei den Derivv. der sek. Alkohole mit gerader Kette wenig ausgesprochen, wird jedoch durch weitere Alkylsubstitution (tert. Alkoxygruppen oder sek. Alkoxygruppen mit verzweigter Kette) verstärkt. Dieser Effekt wird dadurch gemildert, daß durch Alkylaustausch ein Ersatz der ursprünglichen Gruppe durch Methoxyl des Lösungsm. stattfindet (vgl. VERKADE, C. 1935. II. 201). Bei gleichzeitiger ster. Blockierung durch den Alkoxy- u. den Acylteil des Mol. entstehen Ester, die gegen Alkali außerordentlich beständig sind. So mußte 2,4-Dimethylpentyl-(3)-trimethylacetat zur vollständigen Verseifung 2 Wochen mit 2-n. NaOH auf 100° erhitzt werden, während beim Abietinsäuremethylester, Äthylmalonsäureäthylester, Diäthylmalonsäureäthylester u. 2,4-Dimethylpentyl-(3)-phthalat nur 18 Stdn. erforderlich waren. Eine Anzahl von Estern, die selbst unter milden Bedingungen quantitative Ergebnisse lieferten (Pentaerythritetraacetat, Benzoesäurephenyl- u. -benzylester, Phthalsäurecyclohexylester, Phthalid, Cumarin) wurden nicht näher untersucht. Einführung von Doppelbindungen oder OH-Gruppen bewirkt selbst in  $\alpha$ -Stellung keine merkliche Hinderung. — 2,4-Dimethylpentyl-3-phthalat, beim Erhitzen von 2,4-Dimethylpentanol-(3) mit Phthalylchlorid u. Pyridin in Toluol (2 Stdn.);

Kp.<sub>20</sub> 231<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4903, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 1,0040. — 2,4-Dimethylpentyl-3-trimethylacetat, analog vorigem mit Trimethylacetylchlorid (Kp. 104—105<sup>0</sup>) in Xylol; Kp.<sub>25</sub> 127,5—128<sup>0</sup>, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4150, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 0,847. — *Tert. Butylacetat*, beim Behandeln von Pyridin in Xylol mit Acetylchlorid (in Xylol), Versetzen der kalten Suspension von Acetylpyridiniumchlorid mit tert. Butylalkohol u. anschließendes Erhitzen auf 65<sup>0</sup> (2 Stdn.); Kp. 97,9<sup>0</sup> (korr.), n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,3840, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 0,8620. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1014—17. 5/6. 1936. Wilmington, Delaware, E. I. du Pont de Nemours and Co.) CORTE.

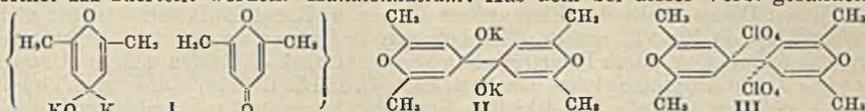
D. T. A. Townsend und E. A. C. Chamberlain, *Der Einfluß des Druckes auf die spontane Verbrennung und die Grenzen der Nichtentflammbarkeit von Äther-Luftgemischen*. In Fortsetzung ihrer Unterss. (vgl. C. 1936. II. 1885) untersuchten die Vff. den Einfl. des Druckes auf die spontane Verbrennung u. die Grenzen der Nichtentflammbarkeit von Ä.-Luftgemischen. Der Einfl. variierenden Anfangsdruckes auf die spontane Verbrennung der Äther-Luftgemische ist der gleiche, der bei den höheren Paraffin-KW-stoffen beobachtet worden war. Es wurde ferner eine Analogie beobachtet zwischen dem Einfl. des Druckes auf die spontane Verbrennung u. die Grenzen der Nichtentflammbarkeit: bei geringen Drucken treten zwei Gebiete nichtentflammbarer Mischungen auf, eines für n. Flammen u. das andere für kalte Flammen, die getrennt sind durch eine Reihe von Mischungen, welche die Flamme nicht ausbreiten. Mit steigendem Druck werden die nicht entflammbaren Gebiete in der gleichen Weise beeinflußt wie in den Gebieten spontaner Verbrennung. (Proc. Roy. Soc. [London]. Ser. A 158. 415—29. 15/1. 1937.) GOTTFRIED.

William Payman und Wilfred Charles Furness, *Explosionswellen und Stoßwellen*. IV. *Quasidetonation in Gemischen von Methan und Luft*. (III. vgl. C. 1936. I. 4868.) Es wurde die Detonationsmöglichkeit an Gemischen von Methan u. Luft untersucht u. zwar 1. in einer engen Röhre mit 2,5 cm Durchmesser u. 2. in einer Röhre von 30,5 cm Durchmesser. Im ersten Fall ist mit Bleiazid als Zündkörper die Explosion in vieler Hinsicht ähnlich einer Detonation, in mancher Hinsicht ist sie nicht mit Detonation zu vergleichen. Die Explosion wird als „Quasidetonation“ bezeichnet. Quecksilberfulminat entzündet nicht Methan-Luftgemische, dagegen eine 9,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig. Mischung von Methan u. O<sub>2</sub>. Durch Bleiazid ist die Explosion stärker als in Methan-Luftgemischen. Im Großexperiment 2 trat in einer 9,1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>ig. Methan-Luftmischung eine detonationsähnliche Explosion ein mit einem Hochexplosivstoff als Zünder. Die Quasidetonation bereitet sich durch die ruhige Mischung mit einer gleichbleibenden Geschwindigkeit von 1900 m/Sek. aus; die Flamme ist sehr intensiv u. von hohem Druck begleitet. Große Flammengeschwindigkeit wurde auch beobachtet, wenn detonierendes elektrolyt. Gas 2 H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> als Zündung benutzt wurde. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 158. 348—67. 15/1. 1937.) GOTTFRIED.

H. Friedrich, *Der Kerreffekt des Nitrobenzols in Benzol*. (Vorl. Mitt.) Unter Zugrundelegung der Anschauung von DEBYE, nach der die mol. Kerrkonstante  $\mathfrak{K}_0$  im gasförmigen Zustand u. die für den gelösten Zustand,  $K$ , in der Beziehung stehen:  $\mathfrak{K} = \mathfrak{K}_0 R(y)$ , worin der Red.-Faktor  $R(y)$  eine Funktion von  $y = (E/kT)$  ist, verfolgt Vf. den Kerreffekt von Lsgg. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> in Bzl. zwischen 0 u. 100 Mol-%. Die Darst. von  $y = (E/kT)$  als Funktion der Konz. des C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> zeigt einen (nicht linearen) Anstieg von  $y$  mit steigender Konz., entsprechend einem Abfall der mol. Kerrkonstanten. (Physik. Z. 38. 139. 1/3. 1937. Leipzig, Univ., Physikal. Inst.) ERBE.

Eugen Müller und Fritz Teschner, *Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe*. VIII. Mitt. *Die „Metallketylen“ der  $\gamma$ -Pyrone*. (VII. vgl. C. 1937. I. 2576.) Die bisher in der Literatur beschriebenen Verss. zur Strukturbest. der Metallketylen auf magnet. Wege (SUGDEN, C. 1934. II. 2963; DOESCHER u. WHELAND, C. 1934. II. 3100) lieferten sich widersprechende Ergebnisse. Für die vorliegenden Unterss. wurden wegen ihrer leichteren Reindarst. folgende wenig lösl. Ketylen aus dem entsprechenden Keton u. Phenylbiphenylketonkalium in einer geschlossenen Hochvakuumapp. dargestellt: Dimethylpyronkalium, 2-Methylchromonkalium, Xanthonkalium u. 2,3; 6,7-Dibenzoxanthonkalium. Im Gegensatz zu der von SCHLENK (C. 1911. I. 1841 usf.) formulierten Zus. des Chromonkaliums mit dem Verhältnis K : CO = 1 : 2 liegt das bislang unbekannte leuchtend carminrote 2-Methylchromon-K u. auch das leuchtend olivgrün gefärbte, gegen Luftsauerstoff äußerst empfindliche Dibenzoxanthon-K mit dem Verhältnis CO : K = 1 : 1 vor. — Die magnet. Messungen der analysenreinen Metallketylen mit Ausnahme des Xanthon-K ergaben eindeutig das Fehlen eines freien Spins. Das Vorliegen eines noch so geringen temperaturabhängigen Paramagnetismus wurde durch Tieftemp.-Messungen vollkommen ausgeschaltet. Diese  $\gamma$ -Pyroneverb.

sind demnach keine freien Radikale. Das chem. Verb. widerspricht auch der Nebenvalenzformulierung von PFEIFFER (vgl. Organ. Mol.-Verb. S. 86), da bei der Zers. mit Säuren kein Wasserstoff gebildet wird, was auch im Einklang mit Befunden WOOSTERS steht. Vff. erörtern 2 Möglichkeiten: entweder handelt es sich um eine Mol.-Verb. (I) oder diese Ketylen liegen in Form der K-Salze der entsprechenden Pinakone vor (II). Dimethylpyron-K ergab mit CH<sub>3</sub>J u. Überchlorsäure statt des von BAYER (C. 1911. II. 1456) beschriebenen farblosen Trimethylpyryliumperchlorats ein sehr zers. rotbraunes Prod., was gegen Formulierung I spricht. Mit Vorbehalt formulieren Vff. das Dimethylpyron-K als Pinakonat II. Dem rotbraunen Perchlorat kann die Formel III zuerteilt werden. *Xanthonkalium*: Aus dem bei dieser Verb. gefundenen



Paramagnetismus, der Gültigkeit des CURIESchen Gesetzes ( $\Delta$ -Wert =  $-15 \pm 10^9$ ) u. der Tatsache, daß erst auf 4 Xanthonmoll. ein freier Spin kommt, geht hervor, daß die Formulierungen von PFEIFFER (l. c.), SCHLENK (C. 1911. I. 1841 usf.) u. von WEITZ (C. 1928. II. 2135) nicht zu recht bestehen. Das Xanthonkalium ist kein reines Radikal im Sinne des Tribiphenylmethyls, sondern hier liegt eine sehr komplizierte Verb. vor, die sicher einen Übergang von Pinakonaten zu chinhydronartig zusammengesetzten freien Radikalen bildet. (Liebigs Ann. Chem. 525. 1—13. 14/9. 1936.) BUNGE.

**Eugen Müller und Wolfgang Wiesemann, Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe.** IX. Mitt. *Das magnetische Verhalten von Stickstoffradikalen.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten über magnet. Messungen an Dipyridiniumverb. u. am Tetratolyhydraziniumperchlorat. Das nach WIELAND dargestellte Bis-di-p-anisyl-dibiphenylhydrazin (C. 1922. III. 494) konnte zur Unters. nicht herangezogen werden, da die Abtrennung einer paramagnet. Verunreinigung bisher nicht möglich war. —

a) Die Messungen am Dibenzyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridinium (vgl. WEITZ, C. 1924. I. 777; EMMERT, C. 1922. III. 1298 usf. u. DIMROTH, C. 1922. III. 151) ergaben bei 294° ein  $X_{mol}$  von  $-196 \pm 3$ , bei 90° ein  $X_{mol}$  von  $-187 \pm 12$ . Diese Werte stehen keineswegs im Einklang mit dem Vorliegen von 2 unabhängigen Elektronenspins, wofür die Theorie ein  $X_p$  von  $+2324$  verlangt. Die diamagnet. Korrektur wurde aus dem Dijodid zu  $-216$  bestimmt. Messungen bei 90° K ergaben einen Suszeptibilitätswert von  $-187 \pm 12$ . Das Dibenzyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridinium liegt nach diesen Ergebnissen nur in einer diamagnet. sicher chinoiden Form vor. — b) Dibenzyl- $\gamma,\gamma'$ -dipyridiniumsubjodid. Für den aus 1 Mol Pyridiniumverb. u. 1 Mol Jod darstellbaren Stoff schlagen EMMERT u. DIMROTH eine Formulierung als Chinhydron, WEITZ dagegen als Halbradikal vor. Letzteres müßte Paramagnetismus zeigen. — Vff. erhielten in allen Fällen eine Verb. von der Zus. Dijodid : Biradikal = 1 : 3 u. nicht 1 : 1. Die magnet. Messungen können also nur einen Hinweis auf das wahre Verb. des WEITZschen Subjodides geben. — Das Subjodid 1 : 3 ist diamagnet.  $X_{mol}$  ber.  $-445$ ,  $X_{mol}$  gef.  $-444 \pm 9$ . Eine Radikalstruktur erfordert ein  $X_{mol}$  von  $+814$ . Tieftemp.-Messungen zeigten keine Änderung des magnet. Verb., die auch für einen geringen Radikalgeh. vom CURIESchen Gesetz verlangt wird. Im festen Zustand liegt also kein Radikal vor. Vers. in Lsgg. werden später durchgeführt. — c) Tetratolyhydraziniumperchlorat. Bei der großen Nähe der N-Atome war hier im Gegensatz zum WEITZschen Subjodid ein halbradikal. Aufbau zu erwarten. KATZ (C. 1934. I. 1787) fand ein  $X_p$  von  $+484$ . Der Paramagnetismus zeigte starke Abhängigkeit von der Trocknungszeit im N<sub>2</sub>Strom, ohne daß äußere

Veränderungen bemerkbar sind. Für ein nur  $\frac{1}{4}$  Stde. getrocknetes Präp. errechnet sich auf Grund des magnet. Befundes für 293° 70%, für 90° K 55% Radikalgehalt. Die WEITZsche Formulierung besteht also zu Recht. Der Paramagnetismus rührt auf Grund des kleinen  $\Delta$ -Wertes überwiegend von einem Spinmoment her. Von den beiden WEITZschen Formulierungen wird B befürwortet. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2157—63. 9/9. 1936. Danzig, Techn. Hochsch.) BUNGE.

**Eugen Müller und Wilhelm Bunge, Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe.** X. Mitt. *Versuche zur Synthese von Kohlenstoffbiradikalen; weitere Beiträge zur Frage der Existenz von Biradikalen.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Unter den bisher unter-

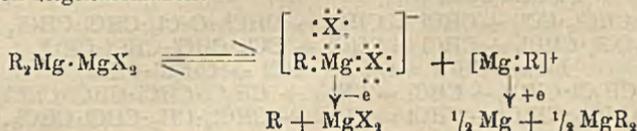
suchten C-Biradikalen zeigt nur der m-Stoff von SCHLENK (C. 1915. I. 1121) Paramagnetismus. Auf Grund dieses Befundes wurde zur Synth. eines paramagnet. Biradikals, welches die früher ermittelten Existenzbedingungen erfüllt, der 4,4'-Di-(chloridphenylmethyl)-diphenyläther herangezogen, an dem bereits DILTHEY (C. 1928. I. 915) vor längerer Zeit entsprechende Verss. ausgeführt hat. — Vff. erhielten auch in diesem Falle kein paramagnet. Biradikal, da hier das intermediär auftretende Radikal den einzig noch möglichen Weg der Polymerisation eingeht. Der gelbliche, amorphe, gegen  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  beständige Stoff weist nach Analyse u. Mol.-Gew.-Best. auf eine dimere Substanz hin. Durch KNa-Legierung wird er wie auch der Diphenyläther gespalten. Die magnet. Suszeptibilitäten bzgl. Lsgg. entsprachen dem für eine dimere Substanz errechneten Diamagnetismus. Eine weitere Unters. u. Konst.-Aufklärung wurde nicht durchgeführt, da für Vff. nur das Ergebnis von Bedeutung war, daß die einzig noch mögliche Ausweichrk. durch Polymerisation bevorzugt wird. — Bei den weiteren Unters. über das Tetraphenyl-m-xylylen von SCHLENK (C. 1915. I. 1118) wurde eine Violettfärbung nicht beobachtet. Vff. erhielten direkt das bekannte Umlagerungsprodukt. — Weiterhin wurde das magnet. Verh. des WITTIGSchen Radikals des Dibenzyl-p,p'-bis-(diphenylmethyl) geprüft. Wird bei der Darst. jede Erwärmung vermieden, dann erhält man neben einer Spur eines tiefvioletten Stoffes eine auch in benzol. Lsg. farblose Verbindung. Beim Erwärmen unter  $\text{N}_2$  bildet sich die luftempfindliche rote Lsg., die diamagnet. ist. — Im Abschluß dieser Unters. geben Vff. auf Grund des bisher vorliegenden Materials die Existenzbedingungen von C-Biradikalen an unter der Voraussetzung, daß der Radikalbegriff den paramagnet. Verb. vorbehalten bleiben muß.

Versuche. 4,4'-Di-(chloridphenylmethyl)-diphenyläther. Zu DILTHEYS Darst. wird bemerkt: das Dicarbinol kryst. aus Eisessig. F. 97—98°. Das Dichlorid, durch Einleiten von HCl in die äther. Lsg. gewonnen, schm. bei 171°, ohne bei 120° zu sintern. Schütteln mit Cu-Pulver oder Hg bei Zimmertemp. ergibt schwach gelbe halogenhaltige Lsg., die erst beim Kochen dunkelrote Farbe annimmt. Luftunempfindliche Lösung. Durch Einfiltrieren der benzol. Lsg. in Überschuß von PAe. wird gelber, amorpher Stoff erhalten. F. 140° unscharf. Mol.-Gew.-Best.: ber.: 1000, gef.: 845, 806 (kryoskop.) u. 1110 (ebullioskop.). — Spaltung des Diphenyläthers. Bzl.-Lsg. mit KNa-Legierung 10 Tage geschüttelt, anfangs olivgrüne, später schwarze Lsg., die mit  $\text{CO}_2$  zers. wird. Ein Überschuß an Legierung wird durch A. entfernt. Neben geringer Menge Ausgangsmaterials wurde Phenol als Tribromphenol u. durch Hochvakuumsublimation des sauren Ä.-Auszuges Benzoesäure in mol. Mengen erhalten. Zu WITTIGS KW-stoff: Erwärmen der benzol. Lsg. auf 90° ist nicht erforderlich. Durch viertägiges Schütteln bei Zimmertemp. wird Halogenfreiheit erzielt. Trotz Oxydation kein Verschmieren an der Luft bemerkbar. (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2164—72. 9/9. 1936. Danzig, Techn. Hochsch.) BUNGE.

Eugen Müller und Wolfgang Wiesemann, *Magnetochemische Untersuchungen organischer Stoffe*. XI. Mitt. Über das Brombenzanthron von K. Brass und E. Clar. (X. vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zur Annahme von BRASS u. CLAR (C. 1936. I. 4723) liegt im Halogenid des Benzanthrone kein Radikal vor. Die magnet. Messung liefert, abgesehen von einer kleinen paramagnet. Abweichung (2%), einen diamagnet. Wert. Dieser Befund steht im Einklang mit einem chinhydrontartigen Aufbau oder mit der Formulierung dieser Stoffklasse nach PFEIFFER u. WIZINGER (C. 1928. II. 2715) als Komplexverb. aus einem paarigen, salzartigen Halogenid u. 1 Mol. Benzanthron (1 Tabelle). (Ber. dtsh. chem. Ges. 69. 2173—74. 9/9. 1936. Danzig, Techn. Hochsch.) BUNGE.

Ward V. Evans und Edmund Field, *Elektrolyse von Methylmagnesiumhalogeniden in ätherischen Lösungen*. (Vgl. C. 1936. I. 2527.) Es wurde die Elektrolyse von  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ ,  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  u.  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  in Ä. bei verschied. Konz. u. Stromdichten untersucht. Die gasförmigen Elektrolysenprod. bestehen vorwiegend aus Methan u. Äthan, die restlichen 1—4% aus Äthylen u.  $\text{CO}_2$ .  $\text{H}_2$  oder Isobutylen wurde entgegen früheren Angaben (C. 1934. I. 3324) nicht gefunden. Der Bruchteil  $F_c$  [ $F_c = 2\text{C}_2\text{H}_6/(2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4)$ ], der sich von den insgesamt bei der Elektrolyse gebildeten Methylradikalen, zum Äthan dimerisiert, ist unabhängig von der Konz., aber eine Funktion der Stromdichte. Mit zunehmender Stromdichte steigt die Äthanausbeute schnell bis zu einem Grenzwert an. Die Bldg. von Äthylen u.  $\text{CO}_2$  ist wahrscheinlich auf das Lösungsm. zurückzuführen. Die Stromausbeute liegt bei den von Vff. durchgeführten Elektrolysen zwischen 48 u. 100%, u. zwar ist sie oberhalb einer gewissen Grenzkonz. der Konz. umgekehrt proportional. 100%/ig. Stromausbeute wurde beim  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  bei Konz.

unterhalb 0,7-n. u. beim  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  unterhalb 1,5-n. erhalten. Die höchste beim  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  verwendete Konz. (1,6-n.) zeigte noch 100%ig. Stromausbeute, doch nimmt wahrscheinlich auch bei dieser Verb. die Stromausbeute bei genügend hohen Konz. ab. Unter den fl. Rk.-Prodd. konnte A. u. Isopropylalkohol nachgewiesen werden; ferner wurde eine nichtflüchtige, halogenfreie, völlig gesätt. Verb. gefunden. Der für die Methanbildg. aus den bei der Elektrolyse entstehenden Methylradikalen notwendige H wird vom Ä. geliefert, dessen Spaltprodd. in Ggw. von überschüssigem  $\text{CH}_3\text{MgX}$  Ä. u. Isopropylalkohol liefern. Daraus folgt in Übereinstimmung mit den Vers.-Ergebnissen, daß bei sehr kleinen Stromdichten, bei denen nur sehr wenig  $\text{CH}_3$ -Radikale frei werden, (verglichen mit der Zahl der Ä.-Moll.) die Bldg. von Methan vorherrschen muß, während mit steigender Stromdichte die Dimerisation begünstigt werden muß. Der Gang der Ausbeuten an Methan u. Äthan läßt darauf schließen, daß bei immer kleiner werdenden Stromdichten schließlich nur Methan entsteht. Daraus folgt dann, daß die Methylradikale einzeln u. nicht in Paaren frei werden. Auf Grund dieser Tatsache sowie der Ergebnisse von EVANS u. FOSDICK (Dissertation, Northwestern Univ., 1932) bei der Best. von Potentialen zwischen H- u. Mg-Elektroden in verschied. GRIGNARD-Lsgg., bei der definierte u. reproduzierbare Werte erhalten wurden, formulieren Vff. die Ionisation folgendermaßen:



Bzgl. der experimentellen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 720—24. 6/5. 1936. Evanston, Illinois, Northwestern Univ.) CORTE.

**F. G. Soper**, *Atomare Bildungswärmen und Bindungsenergien*. Berechnet man aus den Verbrennungswärmen die atomaren Bldg.-Wärmen u. aus diesen das auf die  $\text{CH}_2$ -Gruppe entfallende Inkrement, so erhält man bei den Paraffinen u. Alkoholen Werte zwischen 270 u. 258 kcal, die erst einigermaßen konstant werden, wenn die Verb. mehr als 4 C-Atome besitzt. Bringt man jedoch eine aus der inneratomaren COULOMBSchen Energie in der Mol. zu berechnende Korrektur an, so erhält man bereits vom  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{CH}_3\text{OH}$  ab konstante Inkremente für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe (256 kcal), woraus sich 73,4 kcal für die C—C-Bindung u. 91,3 kcal für die C—H-Bindung ergeben. Entsprechendes gilt für die Chloride mit C—Cl  $\approx$  80 kcal, so daß die derart korrigierten Bindungsenergien nur von den beiden die Bindung bildenden Atomen abzuhängen scheinen. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1126—30. Aug. Bangor, Univ. Coll. of North Wales.)

JAACKS.

**René Delaplace**, *Über die Wärmeleitfähigkeit von gasförmigen nichtgesättigten Kohlenwasserstoffen bei geringem Druck*. Es wurde die therm. Leitfähigkeit bei geringen Drucken gemessen von Äthylen, Propylen,  $\alpha$ -Butylen, Isobutylen, Cyclopropan u. Acetylen. Es wurde gefunden, daß für alle Gase oberhalb 200 Bar die Leitfähigkeit unabhängig vom Druck ist. Für Drucke zwischen 1—150 Bar sind für die Äthylen-KW-stoffe die Leitfähigkeiten um so größer, je höher das Mol.-Gew. ist; für die Propylenisomeren u. Cyclopropan,  $\alpha$ -Butylen u. Isobutylen sind die Leitfähigkeiten verschieden. Für  $\text{H}_2$  ist zwischen 1—50 Bar die Leitfähigkeit viel geringer als für die Äthylen-KW-stoffe u. für Acetylen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 263—65. 25/1. 1937.)

GOTTFRIED.

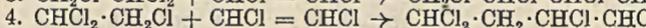
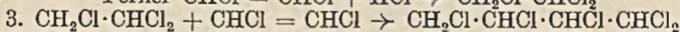
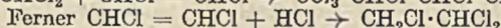
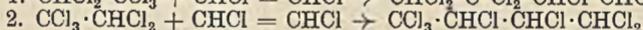
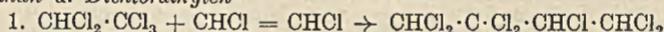
## D<sub>2</sub>. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

**Horst Böhme**, *Über Phthalmonopersäure und ihre Verwendung als Oxydationsmittel an Stelle von Benzopersäure*. Für quantitative Bestimmungen u. zur präparativen Oxydation von Äthylenbindungen, Sulfiden u. Sulfoxyden wird an Stelle von Benzopersäure (I) die nach VON BAEYER u. VILLIGER (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 34 [1901]. 763) rascher u. billiger darstellbare, etwas beständigere Phthalmonopersäure (II) verwendet. Die Unlöslichkeit von Phthalsäure in Chlf. erlaubt eine bessere Trennung der Rk.-Prodd., als dies bei Verwendung von I möglich ist. 0,2—0,3-mol. Lsgg. zeigen bei 10—15° eine tägliche Abnahme des Wrkg.-Wertes von 1—2%. Zur Eliminierung von Fehlerquellen werden die quantitativen Oxydationen mindestens mit der dreifachen der zu erwartenden Menge II ausgeführt. Substanz u. II in Ä. werden bei —15° vereinigt u. bleiben 24 Stdn. bei 10—15° stehen; mit Ä. auffüllen u. einen Teil titrieren

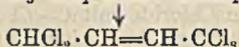
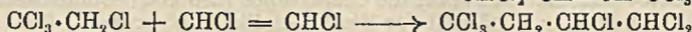
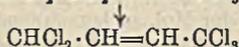
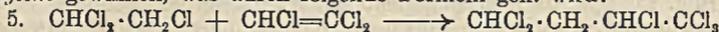
(KJ-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); durch einen gleichzeitig laufenden Blindvers. wird die Abnahme des Wrkg.-Wertes u. aus der Differenz der beiden Titrationsen der Verbrauch an II, bzw. der Fortschritt der Oxydation errechnet. Die Fehlergrenze beträgt ca. 1%. Oxydiert wurden: Pinen, verbraucht 117 mg II statt 115; Isoeugenol, 103 statt 102; Zimtalkohol 119, 121; Dibenzylsulfid 117, 117; Dialkylsulfid 248, 248; Chlormethylmethylsulfid 235, 234; 5-Äthylthioglykolsäure 278, 278. Zur präparativen Oxydation werden die Komponenten wie oben vereinigt u. bleiben stehen, bis angesäuerte KJ-Lsg. nicht mehr entfärbt wird; einengen, Rückstand mit Chlf. auskochen. *Chlormethyläthylsulfon*, aus Chlormethyläthylsulfid, F. 33—34°, Kp.<sub>17</sub> 134°. *Dibenzylsulfoxyd*, aus Dibenzylsulfid, F. 134—135°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 70. 379—83. 10/2. 1937. Berlin, Univ.) HÄNEL.

H. J. Prins, *Synthesen von Polychlorverbindungen mittels Aluminiumchlorid*.

III. Die Kondensation von Chloräthanen mit Chloräthylenen. (II. vgl. C. 1935. II. 36.) Die Kondensation von Chloräthan mit Chloräthylen ist bereits viel komplizierter als die zwischen Chlormethan u. Chloräthylen. Es treten Nebenrkk. auf. 1,2-Dichloräthan gab nur Harze, Hexachloräthan reagiert gar nicht. Um die Verschiedenheit der Rk. zu beleuchten, behandelt Vf. die folgenden Rk.-Möglichkeiten zwischen *Pentachloräthan u. Dichloräthylen*



Vf. konnte neben einem *Heptachlorbutan* zwei *Pentachlorbutane* isolieren, letztere gaben mit Zinkstaub ein u. dasselbe *Monochlorbutadien*. Dieselben *Pentachlorbutane* wurden aus *1,1,2-Trichloräthan u. Dichloräthylen* oder aus dem letzteren mit HCl bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> erhalten. Im anderen Falle ließen sich aus *1,1,2-Trichloräthan u. Trichloräthylen* wie aus *1,1,1,2-Tetrachloräthan u. Dichloräthylen* nur die entsprechenden *Chlorbutylene* gewinnen, was durch folgende Formeln gek. wird:



Aus *1,1,2,2-Tetrachloräthan u. Dichloräthylen* bekam Vf. nur *Pentachlorbutan* (3), das symm. *Octachlorbutan* von MÜLLER u. HÜTHER (C. 1931. I. 2600) war nicht darstellbar.

Versuche. Die Kondensationen wurden unter Schütteln bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> ausgeführt. — *1,2-Dichloräthylen u. HCl* gab *Trichloräthylen u. Pentachlorbutan*. — *1,1,2-Trichloräthan u. 1,2-Dichloräthylen* Trennung der verschied. Stoffe durch Vakuumdestillation. — *Kryst. 1,2,3,4,4-Pentachlorbutan*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>, aus A., Kp.<sub>11</sub> 102°, F. 48°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5065, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,539. — *Fl. 1,2,3,4,4-Pentachlorbutan*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>, Kp.<sub>11</sub> 95,3 bis 95,5°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,5140, d<sub>4</sub><sup>18</sup> = 1,561. — *Die Rk. der Pentachlorbutane mit Zinkstaub*. Es gab dasselbe *1-Chlorbutadien-1,3*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl, fl., n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4733, d<sub>4</sub><sup>23</sup> = 0,9601, verharzt leicht an der Luft. — *1,1,2-Trichloräthan u. Trichloräthylen*. C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>, Kp.<sub>11</sub> 78,5—80°. n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,5538, d<sub>4</sub><sup>21</sup> = 1,612. — *1,1,1,2-Tetrachloräthan u. 1,2-Dichloräthylen* gab ebenfalls C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>, Kp.<sub>10</sub> 76—77,9°, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,5548, d<sub>4</sub><sup>22</sup> = 1,611, wahrscheinlich ident. mit vorigem. — *Pentachloräthan u. 1,2-Dichloräthylen*. Aus 660 g des Prod. der W.-Dampfdest. erhielt man 22% kryst. u. fl. *Pentachlorbutan* u. 60% *Heptachlorbutan*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>7</sub>, Kp.<sub>2</sub> 97,5°, Kp.<sub>13,5</sub> 137,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5407, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,742. *Rk. mit Zn-Staub*. 30 g *Heptachlorbutan*, 100 ccm A., 35 g *Zn-Staub*. C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>, Kp.<sub>12</sub> 52°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5449, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,449, verharzt an der Luft. — *Einw. von KOH*: wahrscheinlich C<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, dies *Hexachlorbutan* (Hexa statt Hepta, Druckfehler im Original. D. Ref.) hat offenbar die Struktur CHCl·CCl<sub>2</sub>·CHCl·CHCl<sub>2</sub>. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 119—25. Jan. 1937. Hilversum.) BEYER.

I. Stuart Anderson, *Komplexverbindungen der Olefine mit Metallsalzen*. II. *Homologe von Zeises-Salz*. (I. vgl. C. 1935. I. 1874.) Es wurden Verb. untersucht, die analog ZEISES Salz (K[PtCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], H<sub>2</sub>O) aufgebaut sind, aber an Stelle von Äthylen substituierte Äthylene (*Styrol*, *α,α-Diphenyläthylen*, *β-Phenylpropylen*, *Cyclohexen*, *Inden*,

$\alpha$ -Phenylpropylen,  $\beta$ -Phenyl- $\Delta\beta$ -butylen, Tetraphenyläthylen, Bisdiphenylenäthylen u. Amylen) enthalten. Der Einfl. der Substitution äußert sich in einer Herabsetzung der Stabilität der Komplexsalze. Die Löslichkeit der Salze mit substituierten Olefinen ist größer als die der Äthylenverb., so daß ein Teil der Verb. nicht als K-Salz charakterisiert wurde, sondern als  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ -Salz oder besser als  $[\text{CoCl}_2\text{en}_2]$ -Salz. Da das letztere in allen Fällen weniger lösl. als  $[\text{CoCl}_2\text{en}_2]_2[\text{PtCl}_4]$ , so konnte das Olefinsalz durch fraktionierte Krystallisation abgetrennt werden. Zur Darst. der olefinhaltigen Komplexsalze standen mehrere Methoden zur Verfügung: 1. Olefine reagieren direkt mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  nach der Gleichung:  $\text{K}_2\text{PtCl}_4 + \text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{K}[\text{PtCl}_3, \text{C}_n\text{H}_{2n}] + \text{KCl}$ . Diese Rk. findet bei Zimmertemp. in wss. alkoh. Lsg. statt, verläuft aber wegen der Unlöslichkeit von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in A. nur langsam. In der 1. Mitt. wurde gezeigt, daß derartige Rkk. reversibel sind. Bei  $\text{K}[\text{PtCl}_3, \text{C}_2\text{H}_4]$  ist die Stabilität des Äthylentrichloroplatinitions so groß, daß ZEISES Salz in Ggw. von überschüssigem KCl oder HCl unverändert umkryst. werden kann, obwohl verschied. Beobachtungen andeuten, daß auch hier Äthylen in der gleichen Art wie bei der Styrolverb. durch Dissoziation verloren gehen kann. Bei anderen Olefinen kann die Stabilität soweit verringert sein, daß beim Umkrystallisieren nur  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  erhalten wird (vgl. BIRNBAUM, Liebigs Ann. Chem. 145 [1869]. 67). Bei der Darst. von Olefinkomplexen nach dieser Meth. muß ein Gleichgewicht erreicht werden. Die Unlöslichkeit von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  u. die Löslichkeit des Olefinkomplexes in A. bewirken eine weitere Verschiebung des Gleichgewichtes nach links. Das Ausmaß, mit dem ein olefinhaltiger Komplex bei dieser Rk. gebildet wird, ist demnach ein qualitatives Maß für das Koordinationsvermögen des Olefins. In präparativer Hinsicht ist diese Meth. nur für die Darst. der Styrolverb. geeignet. 2. Mit  $\text{PtCl}_2$  in absol. alkoh. HCl reagieren Olefine schneller als nach der 1. Meth., da das Syst. homogen ist, doch bewirkt die notwendige hohe HCl-Konz. daß die Rk. nicht vollständig ist. Ferner entstehen ätherlöst., Pt-haltige Nebenprodd., die nicht mit KCl reagieren. 3.  $\Delta\alpha$ -aliphat. Olefinkomplexe können durch Red. von  $\text{PtCl}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  mit dem entsprechenden gesätt. Alkohol erhalten werden. 4. Die beste Meth. besteht darin, daß ein Olefin direkt durch ein anderes verdrängt wird. So findet bei der Behandlung einer alkoh. Lsg. von ZEISES Salz mit Styrol im Vakuum eine heftige Rk. statt, wobei Äthylen quantitativ frei wird u.  $\text{K}[\text{PtCl}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2]$  entsteht. Ähnlich kann Äthylen durch Amylen u. Amylen durch Inden ersetzt werden. Bestimmend für diese Rk. ist die relative Flüchtigkeit des Olefins, wie der Einfl. des Druckes auf den Rk.-Verlauf zeigt. Bei gewöhnlichem Druck findet der Ersatz von Äthylen, wenn überhaupt, nur langsam statt.  $\text{PtCl}_2, \text{C}_2\text{H}_4$  zeigt ein ähnliches Verh., auch hier wird bei Zimmertemp. im Vakuum Äthylen quantitativ durch Styrol ersetzt unter Bldg. von  $\text{PtCl}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ . Dagegen konnte  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3[\text{PtCl}_3, \text{CO}]$  mit Styrol im Vakuum erhitzt werden, ohne daß eine meßbare CO-Entw. eintrat. Daraus ist zu schließen, daß die Stärke der Bindung Olefin  $\rightarrow$  Pt kleiner ist als die der Bindung  $\text{CO} \rightarrow$  Pt oder  $\text{NH}_3 \rightarrow$  Pt. Die gegenseitige Ersetzbarkeit der Olefine in den Olefin-Pt-Komplexen zeigt, daß hier wahre Mol.-Verb. vorliegen u. nicht, wie DREW, PINKARD, WARDLAW u. COX (C. 1932. II. 1407. 1408) angenommen haben, Verb. vom Typus  $\text{K} \left[ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right] \text{Pt}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ .  $\text{K}[\text{PtCl}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2]$  erleidet in Lsg. eine gewisse Dissoziation, die infolge der Unlöslichkeit von Styrol in W., in wss. Lsg. eine kontinuierliche Zers. bewirkt u. zur völligen Zers. führt. Den Verb.  $\text{PtCl}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$  u.  $\text{PtCl}_2, \text{CH}_2=\text{CH}_2$  ist wahrscheinlich die doppelte Mol.-Formel zuzuschreiben, um die Koordinationszahl 4 von Pt aufrecht zu erhalten. Beide Verb. werden durch  $\text{H}_2$  unterhalb  $50^\circ$  äußerst leicht reduziert. Ferner bestehen Anzeichen dafür, daß Bisolefinverb., wie z. B.  $\text{PtCl}_2, 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ , existieren können. Für die Koordinationsfähigkeit der Olefine ergibt sich aus der Rk. mit  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  u.  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  sowie aus dem Verh. gegenüber ZEISES Salz u.  $\text{PtCl}_2, \text{CH}_2=\text{CH}_2$  die Reihenfolge: Äthylen  $>$  Styrol  $>$  Inden  $>$  Cyclohexen  $>$   $\alpha, \alpha$ -Diphenyläthylen  $>$   $\beta$ -Phenylpropylen. Die Koordinationsfähigkeit von  $\Delta\beta$ -Amylen ist mit der von Styrol vergleichbar, doch scheint das Styrol-K-Salz beständiger zu sein als die entsprechende Amylenverbindung. Die anderen Äthylene zeigten keine Komplexsalzbildung. Demnach setzt also fortschreitende Substitution das Koordinationsvermögen der Olefine stark herab. Ein ster. Faktor zeigt sich darin, daß Inden u. Cyclohexen, die notwendigerweise cis-Konfiguration besitzen, Komplexe bilden, während  $\alpha$ -Phenylpropylen das vermutlich trans-Konfiguration besitzt, dies nicht tut. Andererseits koordiniert  $\Delta\beta$ -Amylen, das vermutlich ebenfalls trans-Konfiguration besitzt, relativ stark. Die Tatsache, daß Inden ein

größeres Koordinationsvermögen besitzt als Cyclohexen, läßt vermuten, daß eine Dissymmetrie an der Doppelbindung u. damit die Polarität dieser Bindung die Koordination fördert. Da Styrol ein großes Koordinationsvermögen besitzt, nicht aber  $\alpha, \alpha$ -Diphenyläthylen, so ist daraus zu schließen, daß die gesteigerte Dissymmetrie der Doppelbindung durch irgendeinen anderen Faktor überwogen wird, der sehr gut in dem ster. Einfl. der beiden Phenylgruppen liegen kann, wodurch eine Bindung an das  $\alpha$ -C-Atom verhindert wird. Ferner diskutiert Vf. den Bldg.-Mechanismus der koordinierten Bindung u. kommt zu dem Schluß, daß eine Formulierung derartiger Verb. mit Hilfe der Elektronenpaarbindungstheorie wahrscheinlich nicht möglich ist.

**Versuche.** Folgende Verb. wurden rein erhalten: [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [PtCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH<sub>2</sub>], goldgelbe Nadeln. [CoCl<sub>2</sub>, en<sub>2</sub>] [PtCl<sub>3</sub>, Inden], mattgrünes mikrokristallines Pulver. [CoCl<sub>2</sub>, en<sub>2</sub>] [PtCl<sub>3</sub>, Cyclohexen]. K[PtCl<sub>3</sub>, Styrol], tief orange mono- oder triklinen Prismen. PtCl<sub>2</sub>, Styrol, bildet gelbe Bzl.-Lsgg., die auf Zusatz von Styrol tief orangefarbt werden, wahrscheinlich durch Bldg. von PtCl<sub>2</sub>, 2 Styrol; Zusatz von Inden bewirkte ebenfalls eine Farbvertiefung, wahrscheinlich durch Bldg. von PtCl<sub>2</sub>, Styrol, Inden. PtCl<sub>2</sub>,  $\Delta^1$ -Amylen, goldgelbe Krystalle. K[PtCl<sub>3</sub>, Amylen], citronengelbe Krystalle, die mit Inden das entsprechende Indensalz bilden. Ferner wurden die Absorptionsspektren von K[PtCl<sub>3</sub>, Styrol] u. K[PtCl<sub>3</sub>, Inden] aufgenommen. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1042—49. Juli. London, Imperial College.) CORTE.

**Henri Moureu und Maurice Dodé, Über einige Homologe des Äthylenoxyds und des Äthandiol-(1,2) und über den Bildungsmechanismus der Chlorhydrine.** Kurzes Ref. nach C. R. hebd. Séances Acad. Sci. vgl. C. 1937. I. 825. Nachzutragen ist: Die Äthylen-KW-stoffe wurden durch Dehydratisierung der entsprechenden Alkohole in Ggw. von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator erhalten. Darst. des letzteren sowie der Butene vgl. MATIGNON u. Vff. (C. 1935. II. 2800. 2801). — Darst. der Monochlorhydrine aus Äthylen, Propen, Buten-(1), Buten-(2) u. Isobuten nach dem von FRAHM (C. 1931. I. 2602) verbesserten GOMBERG'schen Verfahren. Ausführliche Beschreibung im Original. — Darst. der Oxyde: Lsg. des Chlorhydrins mit CaCO<sub>3</sub> neutralisieren, in dünnem Strahl in gelinde sd. Kalkmilch (1 $\frac{1}{2}$ -fache berechnete Menge) einrühren; ein Kühler mit W., dessen Temp. 5—6° über dem Kp. des Oxyds gehalten wird, hält das meiste W. zurück; Oxyd über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen u. rektifizieren. Ausbeuten zwischen 47 u. 65%. Äthylenoxyd, Kp.<sub>760</sub> 12°. Propenoxyd, Kp.<sub>760</sub> 35°, D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 0,833, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,3681, M<sub>D</sub> = 15,67 (ber. 15,50). Buten-(1)-oxyd, Kp.<sub>760</sub> 61—62°, D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 0,837, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,3855, M<sub>D</sub> = 20,18 (ber. 20,12). Buten-(2)-oxyd, Kp.<sub>760</sub> 56—60°, D.<sup>17</sup><sub>4</sub> 0,829, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,3824, M<sub>D</sub> = 20,23 (ber. 20,12). Isobutenoxyd, Kp.<sub>760</sub> 56—56,5°. Die beiden letzten Oxyde sind wahrscheinlich nicht rein, sondern enthalten Isomere. — Darst. der Glykole: Oxyde in Dampfform in auf ca. 90° gehaltene 0,5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einleiten, wobei man 20 Moll. W. für 1 Mol. Oxyd rechnet, neutralisieren, Hauptmenge des W. durch eine erste Rektifizierung abtrennen, dann im Vakuum destillieren. Ausbeuten 85—95% (auf Oxyd), 40—62% (auf KW-stoff). Propandiol-(1,2), n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4334 (1,4336). Butandiol-(1,2), n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4388 (1,4390). Butandiol-(2,3), n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4373 (1,4366). Die eingeklammerten Werte entsprechen den reinen Diolen. Das Butandiol-(2,3) enthält ca. 36% des 1,2-Isomeren. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 281—95. Febr. 1937. Paris, Coll. de France.) LINDENBAUM.

**C. Jelleff Carr, Frances F. Beck und John C. Krantz jr., Zuckeralkohole.** 5. Chemische Konstitution und süßer Geschmack. (4. vgl. C. 1936. I. 1646.) Für verschied. Zuckeralkohole wurde der relative Süßigkeitsgrad im Vgl. mit Saccharose = 100 bestimmt: Äthylenglykol 130, Glycerin 108, inakt. Erythrit 238, Pentaerythrit 110, l-Arabit 100, d-Mannit 57, d,l-Sorbit 54, Dulcitol 74, Inositol 50. Von den Anhydriden der Zuckeralkohole schmecken Äthylenoxyd, Glycid, Mannitan, Mannid, Isomannid u. Dulcitan nicht süß, sondern meist ausgesprochen bitter. Erythritan schmeckt in hohen Konz. bitter, in der Nähe des Schwellenwertes dagegen süß. Polygalit hat bei hohen Konz. einen süßen u. in starker Verdünnung einen adstringierenden Geschmack. Eine Beziehung zwischen süßem Geschmack u. Zahl der C-Atome, HO-Gruppen, Mol.-Gew. oder Konfiguration konnte bei dieser Verb.-Klasse nicht aufgefunden werden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1394—95. 5/8. 1936. Baltimore, Md., Univ., School of Med.) ELSNER.

**Arne Fredga, Zur Kenntnis der Dithiodilactylsäure.** (Vgl. C. 1937. I. 578.) Vf. isoliert die meso-Form der Dithiodilactylsäure. racem-Form u. meso-Form zeigen im festen Zustand begrenzte Mischbarkeit u. ein Eutektikum bei 68% meso-Form. Eine Radikaldissoziation zwischen den S-Atomen oder eine Umwandlung racem  $\rightleftharpoons$  meso konnte nicht nachgewiesen werden. Polarimetr. Verss. zeigen, daß sich Dithiodilactyl-

säure u. Thiomilchsäure in wss. Lsg. gegenseitig kontinuierlich oxydieren u. reduzieren. Diese Rkk. verlaufen in mineralsaurer Lsg. sehr langsam, in schwach alkal. aber rasch. Zwischen den inakt. Formen der Dithiodilactylsäure muß sich bei Ggw. von Thiomilchsäure ein Gleichgewicht einstellen. Durch Leitfähigkeitsmessungen wurden die prim. Dissoziationskonstanten der stereoisomeren Dithiodilactylsäuren bestimmt. — *meso-Dithiodilactylsäure*,  $C_6H_{10}O_4S_2$ , F. 118—119°, aus  $\alpha$ -Brompropionsäure mit  $K_2S_2$  zunächst *eutekt.* Gemisch (F. 105°) mit 68% *meso*-Form u. 32% *racem*-Form. Isolierung der *meso*-Form daraus über das  $\beta$ -Naphthylaminsalz. — *Brucinsalz*,  $C_8H_{10}O_4S_2 \cdot 2 C_{23}H_{26}O_4N_2$ . — *Strychninsalz*,  $C_6H_{10}O_4S_2 \cdot 2 C_{21}H_{22}O_2N_2$ . (Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A 12. Nr. 13. 17 Seiten. 1937.)

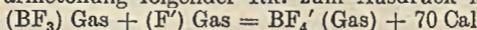
CARO.

**Chao-Lun Tseng, Teh-Sen Ho und Kun Tuan**, *Pyrolyse des Trimethyl-n-heptylammoniumfluorids*. Vff. haben untersucht, ob sich das Verf., welches INGOLD u. INGOLD (C. 1928. II. 2129) für die Darst. des Benzylfluorids beschrieben haben, auch für die Gewinnung von Alkylfluoriden verwenden läßt. Da die niederen Alkylfluoride bei Raumtemp. Gase sind, haben Vff. die Heptylverb. gewählt. Sie haben *Trimethyl-n-heptylammoniumfluorid* dargestellt u. der Pyrolyse unterworfen. n-Heptylfluorid wurde jedoch nicht erhalten. — *n-Heptyljodid*. 55 g n-Heptylalkohol (aus Önanthaledehyd mit Zn-Staub u. Essigsäure) u. 7 g roten P im Ölbad gelinde gekocht (langer Kühler,  $CaCl_2$ -Verschluß), 63,5 g J langsam eingetragen, noch 1 Stde. gekocht, nach Erkalten mit W. gewaschen, vom P abgesaugt, mit verd. NaOH, dann W. gewaschen, über  $CaCl_2$  getrocknet. Kp.<sub>27</sub> 99—102°. — *Trimethyl-n-heptylammoniumjodid*. 47,5 g des vorigen u. 60 cm 32%ig. alkoh.  $(CH_3)_3N$ -Lsg. auf nicht über 40° erwärmt, später noch 47,5 g des vorigen zugegeben, 5 Stdn. auf 45° erwärmt, nach Stehen über Nacht 1 l trockenen Ä. zugefügt, Krystalle mit Ä. gewaschen. F. (korr.) 144°. — *Trimethyl-n-heptylammoniumfluorid*,  $C_{15}H_{24}NF$ . Voriges in W. mit überschüssigem  $Ag_2O$  umgesetzt, Filtrat in einer Bleischale mit 20%ig. HF neutralisiert, Filtrat zum Sirup eingedampft, dabei wiederholt filtriert. Zur Analyse wurde ein Teil im Hochvakuum-exsiccator getrocknet. Glasig. — Das Fluorid wurde der trockenen Dest. im Hochvakuum unterworfen, zuerst mit Eiswasserkühler u. vorgelegter, stark gekühlter verd. HCl. In der letzteren fand sich nach beendeter Dest. keine ölige Schicht, u. durch Ausäthern wurde nichts erhalten. Ein zweiter Vers. mit gewöhnlichem Kühler u. leerer Vorlage ergab ein aus 2 Schichten bestehendes Destillat. Die untere Schicht war Wasser. Die obere Schicht lieferte nach Trocknen über KOH die Fraktionen 88—90° u. 169—170°. Erstere war wahrscheinlich *Hepten-(1)*; *Dibromid*,  $C_7H_{13}Br_2$ , Kp.<sub>29</sub> 142 bis 143°. Letztere war *Dimethyl-n-heptylamin*; *Pikrat*, F. (korr.) 83°. — Dieses Resultat ist verständlich, denn die Radikale ordnen sich nach abnehmender Haftfestigkeit in quartären Ammoniumsalzen in folgende Reihe:  $C_6H_5 > C_2H_{11} > C_4H_9 > C_2H_7 > C_2H_5 > CH_3 > CH_2 \cdot C_6H_5 > CH_2 \cdot CH : CH_2$ . Obiges Fluorid muß danach vorwiegend in  $(CH_3)_2N \cdot C_7H_{15}$  u.  $CH_3F$  zerfallen. Das Hepten-(1) ist vielleicht aus intermediär gebildetem  $C_7H_{15}F$  entstanden. (Sci. Rep. nat. Univ. Peking I. 9—16. Nov. 1936.) LB.

**Hans Meerwein, Gerhard Hinz, Paul Hofmann, Erwin Kroning und Emanuel Pfeil**, *Über tertiäre Oxoniumsalze*. I. Beim Vers., Halogenalkyle oder die Ester anderer Säuren, z. B. die Dialkylsulfate, an Ä. zu addieren, bleibt eine Addition entweder ganz aus (bei den einfachen aliph. Äthern), oder man erhält Prodd., die keine wahren Trialkyloxoniumsalze sind (v. BAEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 43 [1910]. 2337) (bei den Pyronen). Läßt man aber die *Borfluoridverb.* der Äther auf *Äthylenoxyde*, bes. auf *Epichlorhydrin*, einwirken, so erhält man *Trialkyloxoniumsalze*, die auf diesem Wege entdeckt wurden. Nach Unters. von MEERWEIN u. PANNWITZ (C. 1935. I. 1528) sind die Borfluoridverb. der Alkohole,  $R \cdot OH \cdot \cdot BF_3$ , stark sauer; die Borfluoridverb. der Äther können den Charakter von Säureanhydriden haben, da die Äther als Anhydride der Alkohole aufgefaßt werden können. Zers. man das Rk.-Gemisch, ohne die bei der Rk. entstandenen Krystalle abzutrennen, mit W. oder Sodalsg., so erhält man in einer Ausbeute von 72% den *Mono- $\alpha$ -äthyläther des  $\gamma$ -Chlorpropylenglykols*,  $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2OC_2H_5$  (I), neben reichlichen Mengen Alkohol. I ist ident. mit dem Anlagerungsprod. von A. an Epichlorhydrin. Zur Klärung des Rk.-Mechanismus wurden die äther. Lsg. u. die Krystalle getrennt untersucht: Die Lsg. enthielt als Hauptprod. den neutralen *Borsäureester* des *Monoäthers* I,  $C_{15}H_{30}O_6Cl_2B$  (II), neben 10% der *Borfluoridverb.* von I. Die Krystalle erwiesen sich als *Triäthylloxoniumborfluorid*,  $[(C_2H_5)_3O]BF_4$  (III). Arbeitet man bei einem Überschuß von Ä., so kann man der Rk. die summar. Gleichung 1 zugrunde legen. Analog u. mit gleichen Ausbeuten (90% tert. Oxoniumsalz) erhält man aus *Epichlorhydrin* u.  $BF_3$ -*Dimethyläther* bei —35° den *Borsäureester* des

$\gamma$ -Chlorpropylen glykol- $\alpha$ -monomethyläthers,  $C_{12}H_{24}O_6Cl_3B$  (IV), u. das Trimethylxoniumborfluorid,  $[(CH_3)_3O]BF_4$  (V), neben geringen Mengen der Borfluoridverb. des  $\gamma$ -Chlorpropylen glykolmonomethyläthers (VI).

III u. V besitzen im Gegensatz zu den Halogenwasserstoffanlagerungsprodd. der aliph. Äther einen ausgesprochen salzartigen Charakter. Wie bei den entsprechenden quartären Ammoniumsalzen ist V schwerer lösl. als III. — Bei der trockenen Dest. von III wurden Borfluoridätherat u. Fluoräthyl in einer Ausbeute von 92 bzw. 67% erhalten; gasförmige Prodd. entstanden in nur geringer Menge; das Gas entfärbte Bromwasser. Die nach Gleichung 2 formulierte Spaltung des Oxoniumsalzes ist umkehrbar. Aus einer Mischung von 1 Mol Borfluoridätherat, 1 Mol Fluoräthyl u. 2 Molen Äther, also einem Überschuß von Ä., im zugeschmolzenen Rohr bei Zimmertemp., begann nach ungefähr 3—4 Wochen die Abscheidung von III in farnkrautartig verzweigten Krystallen. Die Addition des Fluoräthyls an das Borfluoridätherat des Dimethyläthers erfolgt viel rascher (Gleichung 3). Unterwirft man Dimethyläthylxoniumborfluorid (VII) der trockenen Dest., so wird unter Bldg. von Borfluoridätherat des Methyläthyläthers in der Hauptsache Methylfluorid abgespalten (etwa 75%); daneben wurden Dimethylätherat u. Äthylfluorid (etwa 25%) erhalten. In diesem Verh. tritt die Analogie der gemischten tert. Oxoniumsalze zu den gemischten quartären Ammoniumsalzen mit einer Methylgruppe klar hervor; denn auch bei diesen wird wenigstens zur Hauptsache die Methylgruppe als Halogenid abgespalten. — Durch die Anlagerung von Chloromethyl an die Bortrichloridverb. des Dimethyläthers erhält man Trimethylxoniumborchlorid,  $[(CH_3)_3O]Cl_3B$ ; die Anlagerung der Fluoralkyle an die Borfluoridätherate verläuft rascher u. vollständiger als die Umsetzung der entsprechenden chlorhaltigen Verbindungen. — Die beschriebene Umsetzung von Epichlorhydrin mit Borfluoridätherat ist als eine gekoppelte Addition u. Komplexbindung anzusehen; denn nicht die einfachen Äther, sondern nur ihre Metall- bzw. Nichtmetallhaloidätherate reagieren unter Bldg. von tert. Oxoniumsalzen; die beschriebene Anlagerung ist also durch die große Bldg.-Tendenz des  $BF_4$ -Ions bedingt, die in der hohen Wärmetönung folgender Rk. zum Ausdruck kommt:

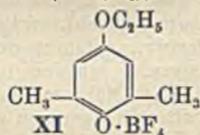


(DE BOER u. VAN LIEMPT, C. 1927. I. 2790). Die Trialkyloxoniumborfluoride sind sehr reaktionsfähige Verb., die leicht eine Alkylgruppe abspalten u. sich daher als Alkylierungsmittel eignen. Sie übertreffen an Rk.-Fähigkeit die Dialkylsulfate. W. hydrolysiert die Trialkyloxoniumborfluoride sofort; über die prim. auftretenden Oxoniumbasen entstehen A. u. Ä. (Gleichung 4). Auch Alkohole u. Phenole werden durch diese Oxoniumsalze alkyliert. Als Zwischenprodd. sind bei dieser Rk. instabile Oxoniumalkoholate bzw. -phenolate anzunehmen (Gleichung 5). Der Monoäther I kann nach dieser Umsetzung in den bisher unbekanntem Diäther des  $\gamma$ -Chlorpropylen glykols,  $CH_2Cl \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2OC_2H_5$  (VIII), übergeführt werden. Die Phenole werden am besten in wss. alk. Lsg. alkyliert. Auch organ. Säuren reagieren mit Oxoniumsalzen, wobei über die unbeständigen Oxoniumsalze dieser Säuren ihre Ester entstehen; auch hier ist es vorteilhaft, die Alkalisalze zur Umsetzung zu bringen (Gleichung 6). Die Alkylierung von 3,5-Dinitrobenzoesäure mittels VII liefert ein Gemisch von etwa 70% Dinitrobenzoesäuremethylester u. 30% Äthylester; wie bei der therm. Zers. wird auch hier in der Hauptsache die Methylgruppe abgespalten. Natriumjodid u. III liefert Jodäthyl in einer Ausbeute von 77%. Na-Malonester u. Acetessigester werden durch III äthylisiert; doch sind hierbei die Ausbeuten nicht sonderlich gut.  $NH_3$  wird schon in der Kälte in ein Gemisch von Mono-, Di- u. Trialkylaminen u. quartären Ammoniumsalzen verwandelt. — Die Umsetzung der Trialkyloxoniumsalze mit sauerstoff-, schwefel- oder stickstoffhaltigen „Basen“ spaltet die Oxoniumsalze in Äther u. die Ester der Borfluorwasserstoffsäure u. liefert schließlich neue Oxonium-, Sulfonium- bzw. Ammoniumsalze, indem sich die abdissoziierenden Borfluorwasserstoffester an das O-, S- oder N-Atom der zugesetzten Base addieren (Gleichung 7 u. 8).

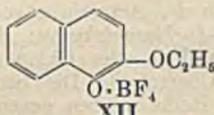
Dimethylpyron u. Cumarin reagieren mit III schon bei gewöhnlicher Temp. unter Bldg. der Verb. XI u. XII. Die Einw. von  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Ketonen vom Typus des Dibenzalacetons auf Trialkyloxoniumborfluorid liefert farbige Salze, die den Säureadditionsprodd. dieser Ketone u. den von STRAUS dargestellten Doppelsalzen der Ketonalkylchloride entsprechen (C. 1928. I. 191). Derartige Salze können als Oxonium- oder als Carboniumsalze formuliert werden (XIII u. XIV). Die Rk.-Prodd. der Trialkyloxoniumborfluoride mit gesätt. Ketonen vom Typus des Camphers sind farblos u. salzartig. Sie werden am besten als Oxoniumverb. formuliert (XV). — Durch doppelte Umsetzung kann man aus den Trialkyloxoniumborfluoriden Oxoniumsalze anderer Säuren ge-

winnen, so wurden aus *Pikrinsäure*, *Gold-* u. *Platinchlorwasserstoffsäure* mit III kristalline Oxoniumsalze dieser Säuren erhalten. In wss. Lsg. tritt bald hydrolyt. Spaltung ein. *Triäthylloxoniumpikrat* zerfällt sehr leicht in *Pikrinsäureäthylester* u. *Äther*. Also verläuft auch die Esterbildg. aus einer Säure u. einem Triäthylloxoniumsalz über das Oxoniumsalz der organ. Säure. Die *Triäthylloxoniumsalze* der *Halogenwasserstoffsäuren* sind noch unbeständiger als die *Pikrate*. Läßt man nämlich *NaJ* u. III in aceton. Lsg. aufeinander einwirken, so scheidet sich unter lebhafter Wärmeentw. *Natriumborfluorid* ab; die Fl. enthält neben *Aceton* u. Ä. 86% der möglichen Menge *Jodäthyl*. Das *Triäthylloxoniumjodid* zerfällt schon bei Raumtemp. in *Äthyljodid* u. *Äther*.

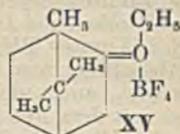
- $$3 \text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 + 4 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3 + 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \rightarrow \left( \text{CICH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} - \right)_3 \text{B} \\ \left( \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \text{ II} \right)_3$$
1.  $+ 3 \left[ (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O} \right] \text{BF}_4$ ;  $\left( \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} - \right)_3 \text{B} \text{ CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH} \cdot \cdot \text{BF}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_3$ ;  $\text{VI}$
  2.  $\text{III} \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ ;
  3.  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{F} = [(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}] \text{BF}_4 \text{ VII}$ ;
  4.  $\text{III} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}] \text{OH} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;
  5.  $\text{III} + \text{ROH} \rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}] \text{OR} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{RO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ;
  6.  $\text{III} + \text{RCOOH} \rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}] \text{OCOR} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ ;
  7.  $\text{III} + \text{C}_2\text{H}_5\text{N} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \left\langle \text{IX} \right\rangle \text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{BF}_4 \end{array} \right\rangle$
  8.  $\text{III} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}] \text{BF}_4 \text{ (X)} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ;



XI  $\text{XIII (R} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_2\text{C} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{BF}_4$



XII  $\text{XIV (R} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) - \text{BF}_4$



XV

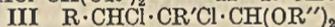
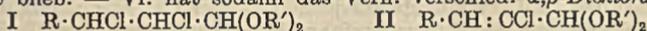
Versuche.  $\gamma$ -Chlorpropylenglykol- $\alpha$ -monoäthyläther (I),  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ , Kp.<sub>13,5</sub> 72 bis 74°; D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,115 [nach FOURNEAU u. RIBAS, Bull. Soc. Chim. France (4) 39. 1584, dargestellt: Kp.<sub>14,5</sub> 76°; D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,111]. — *Borsäureester* von I (II),  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{B}$ , Kp.<sub>12</sub> 210—216°; D.<sup>22</sup><sub>4</sub> 1,148. *Borfluoridverb.* von I,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH} \cdot \text{BF}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , Prismen aus Toluol, F. 108° (Zers.). — Die *Borfluoridverb.* VI wurde nicht rein erhalten; bei der Zers. mit Sodalg. entsteht  $\gamma$ -Chlorpropylenglykol- $\alpha$ -monomethyläther,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ , Kp.<sub>12</sub> 64—66°, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,169; die gleiche Verb. aus Epichlorhydrin u. Methanol, Kp.<sub>12</sub> 66 bis 67°; D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,170. *Borsäureester* IV,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{B}$ , Öl; D.<sup>15</sup><sub>4</sub> 1,205. — *Ter t.* Oxoniumsalze: *Trimethylloxoniumborfluorid* (V),  $\text{C}_3\text{H}_9\text{OF}_4\text{B}$ ; F. 124,5° (Zers.). — *Triäthylloxoniumborfluorid* (III),  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OF}_4\text{B}$ ; F. 92° (Zers.). Das Oxoniumsalz ist feuchtigkeitsempfindlich. — *Dimethyläthylloxoniumborfluorid* (VII),  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{OF}_4\text{B}$ ; leicht lösl. nur im fl. Schwefeldioxyd wie V. F. (im zugeschmolzenen Rohr) 120—121° (Zers.). — *Triäthylloxoniumpikrat*,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}] \text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ , F. 58° (Zers.), lösl. in Nitrobenzol u. fl.  $\text{SO}_2$ , unlösl. in Ä. u. PAc.; beim gelinden Erwärmen zerfällt das Pikrat in Ä., *Pikrinsäure*, *Pikrinsäureäthylester* u. vermutlich in *Äthylen*. —  $\gamma$ -Chlorpropylenglykol-diäthyläther,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$  (VIII), durch Äthylierung mittels Oxoniumsalz III aus dem Monoäther I, farblos, acetalartig riechende Fl., Kp.<sub>14</sub> 69,8—70,4°, D.<sup>19</sup><sub>4</sub> 1,026;  $n_D^{20} = 1,4246$ . — Umsetzung des Oxoniumsalzes III mit O-, S- u. N-haltigen „Basen“: *Pyridin* + III: Ä., 94,3°/5; *borfluorwasserstoffsäures N-Äthylpyridin* (IX),  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NF}_4\text{B}$  (99°/5), lösl. in W., F. 58,5—59,5° aus Nitrobenzol oder Nitromethan, daraus nach DECKER u. KAUFMANN (J. prakt. Chem. [2] 84 [1911]. 435) mittels Ferricyankalium *N-Äthylpyridon*. — *Diäthylsulfid* + III: *Triäthylsulfoniumborfluorid* (X),  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{SF}_4\text{B}$  (97°/5), F. 105,5°. — *Dimethylpyron* + III:  $\gamma$ -Äthoxy- $\alpha, \alpha'$ -dimethylpyryliumborfluorid (XI),  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{F}_4\text{B}$ , Nadeln, F. 90—91°. Daraus mit Natriumperchloratlg.  $\gamma$ -Äthoxy- $\alpha, \alpha'$ -dimethylpyryliumperchlorat,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{ClO}_4$ , Nadeln aus Methanol, F. 126—128°. Aus dem borfluorwasserstoffsäuren Salz u. dem Perchlorat entsteht mittels Ammoniumcarbonat  $\gamma$ -Äthoxylutidin,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}$ , Nadeln aus W., F. 112°. — *Cumarin* + III:  $\alpha$ -Äthoxybenzopyryliumborfluorid (XII),  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{F}_4\text{B}$ , F. 106° (Zers.), Nadeln aus Äthylenchlorid. —



KOH; Na-Acetat in sd. Eisessig spaltet schwach HCl ab. — Darst. der Aldehyde I: Dichloraldehyd mit 2–3 Voll. des betreffenden Alkohols mischen, im Kältegemisch 2,1–2,4 Moll. Alkoholatlsg. (2 g Na in 50–100 ccm Alkohol) eintropfen (Temp. nicht über 10–15°), nach völliger Abscheidung des NaCl filtrieren, im Vakuum verdampfen, W. zufügen, ausäthern usw. — *2-Methyl-2,3-dimethoxy-pentanal*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>12</sub> 67°, D.<sub>18,5</sub><sup>4</sup> 0,961, n<sub>D</sub><sup>18,5</sup> = 1,4196, M<sub>D</sub> = 42,00 (ber. 42,44). — *2-Methyl-2,3-diäthoxy-pentanal*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>12</sub> 81°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,931, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4200, M<sub>D</sub> = 51,13 (ber. 51,68). — *2-Methyl-2,3-di-n-propoxy-pentanal*, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>12</sub> 104°, D.<sub>26</sub><sup>4</sup> 0,919, n<sub>D</sub><sup>26</sup> = 1,4241, M<sub>D</sub> = 60,04 (ber. 60,91). — *2-Äthyl-2,3-dimethoxyhexanal*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>13</sub> 87°, D.<sub>18</sub><sup>4</sup> 0,947, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4304, M<sub>D</sub> = 51,34 (ber. 51,67). — *2-Äthyl-2,3-diäthoxyhexanal*, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>4</sub> 87–88°, D.<sub>21</sub><sup>4</sup> 0,909, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4269, M<sub>D</sub> = 61,08 (ber. 60,91). — *2-Äthyl-2,3-di-n-propoxyhexanal*, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>3</sub> 97°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,915, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4350, M<sub>D</sub> = 69,63 (ber. 70,15). — *2-Äthyl-2,3-di-n-butoxyhexanal* zers. sich bei der Dest. unter 1 mm u. wurde daher nicht rein erhalten. Das Rohprod. zeigte D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,919, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4380, M<sub>D</sub> = 77,15 (ber. 79,38). — Die Aldehyde I sind anis- u. schwach campherartig riechende, haltbare Fil., welche sich beim Erhitzen ab 120–130° zers., gegen Alkalien resistent sind, aber durch Säuren zers. werden. Oxydation mit feuchtem Ag<sub>2</sub>O oder ammoniakal. AgNO<sub>3</sub> gab keine Resultate; HNO<sub>3</sub> zers. vollständig unter Bldg. von Oxalsäure. — *2-Äthylhexen-(2)-säure-(I)* (*α-Äthyl-β-n-propylacrylsäure*), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>·CH=C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CO<sub>2</sub>H. Gemisch von *α-Äthyl-β-n-propylacrolein* u. wss. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. mit CH<sub>3</sub>OH bis zur klaren Lsg. versetzen, verd. NaOH eintropfen, Filtrat mit Ä. waschen, ansäuern, ausäthern usw. Kp.<sub>3</sub> 107–108°, D.<sub>20,5</sub><sup>4</sup> 0,938, n<sub>D</sub><sup>20,5</sup> = 1,4590, M<sub>D</sub> = 42,44 (ber. 40,22), fett u. unangenehm riechend. *Ag-Salz*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Ag. — *2-Äthyl-2,3-dichlorhexansäure* (*α-Äthyl-β-n-propylacrylsäuredichlorid*), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Aus voriger in Chlf. mit Cl. Kp.<sub>3</sub> 134°, gelbliches, schweres Öl, im Kältegemisch gelatinös erstarrend. Ersatz der Cl-Atome durch OCH<sub>3</sub> gelang nicht; bei Einw. von CH<sub>3</sub>ONa trat weitgehende Verharzung ein. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 325–33. Febr. 1937.) LINDENBAUM.

**M. Naftali**, *Über die Beweglichkeit der Halogene in gewissen α,β-dichlorierten Carbonylderivaten*. Bekanntlich führt die Einw. von Alkalien auf *α,β*-Dihalogen-carbonylverb. vom Typus —CHX·CHX·CO— (Aldehyde, Acetale, Ketone, Säuren) immer

zu den ungesätt. *α*-Halogen-carbonylverb. —CH: CX·CO—, dagegen nie zu den isomeren Verb. —CX: CH·CO—. Diese Erscheinung ist so zu erklären, daß die funktionelle Gruppe nur das *α*-ständige H-Atom mobilisiert, so daß dieses mit dem *β*-ständigen Halogen austritt, wogegen das *α*-ständige Halogenatom anscheinend gar nicht beeinflusst wird. Danach war zu erwarten, daß bei einem *α*-Halogenacetal, dessen *α*-C-Atom keinen H trägt, die HHal-Abspaltung sehr erschwert sein würde. Tatsächlich lieferte *α*-Bromisobutyraldehydacetal erst bei mehrstd. Erhitzen mit festem KOH auf 120–140° sehr geringe Mengen von *α*-Methylacroleinacetal, während der größere Teil unverändert blieb. — Vf. hat sodann das Verh. verschied. *α,β*-Dichloraldehydacetale



gegen CH<sub>3</sub>ONa untersucht. Es hat sich gezeigt, daß Acetale vom Typus I leicht u. ausschließlich in ungesätt. Acetale vom Typus II umgewandelt werden, in Übereinstimmung mit dem von VIGUIER (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 149 [1909]. 404. 150 [1910]. 1431) festgestellten Verh. des *α,β*-Dibrombutyraldehydacetals. Dagegen sind Acetale vom Typus III äußerst resistent gegen CH<sub>3</sub>ONa. Hier ist von neuem die Mobilisierung des *α*-ständigen H u. die Nichtmobilisierung des *α*-ständigen Halogens durch die elektronegativen Gruppen deutlich ersichtlich. — Über das Verh. der freien *α,β*-Dichloraldehyde gegen Alkoholate vgl. vorst. Referat. — Die *α,β*-Dichlorketone reagieren mit CH<sub>3</sub>ONa sehr wenig glatt. Die Bldg. von Äthern konnte wohl qualitativ festgestellt werden, aber es gelang bisher nicht, dieselben zu isolieren.

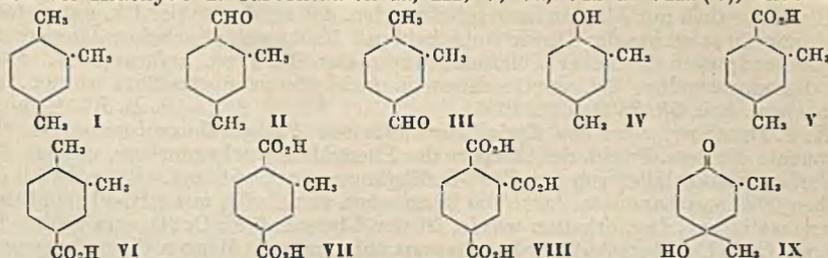
**Versuche.** *2,3-Dichlorpropanaldimethylacetal* (nach I, R = H), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Den Aldehyd (MOUREU, C. 1921. III. 863) in CH<sub>3</sub>OH eintropfen u. 6 Stdn. kochen. Kp.<sub>13</sub> 78–82°, D.<sub>18</sub><sup>4</sup> 1,182, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,441, M<sub>D</sub> = 38,90 (ber. 38,31), campherartig riechend. — *2-Chlorpropen-(2)-al-(1)-dimethylacetal* (nach II, R = H), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl. 30 g des vorigen mit Lsg. von 9 g Na in 100 ccm CH<sub>3</sub>OH ca. 1 Stde. kochen, Filtrat verdampfen, W. zugeben u. ausäthern. Kp.<sub>12</sub> 28°, D.<sub>19,5</sub><sup>4</sup> 1,081, n<sub>D</sub><sup>19,5</sup> = 1,4305, M<sub>D</sub> = 32,64 (ber. 32,98), campher- u. etwas fruchtartig riechend. — *2,3-Dichlorbutanaldimethylacetal* (nach I, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Den Aldehyd (MOUREU u. Mitarbeiter, C. 1921. I. 662) mit 1% HCl enthaltendem CH<sub>3</sub>OH 4 Stdn. kochen, neutralisieren usw. Kp.<sub>13</sub> 86

bis  $90^{\circ}$ ,  $D_{19,5}^{19,5} = 1,179$ ,  $n_D^{19,5} = 1,4498$ ,  $M_D = 42,32$  (ber. 42,93), campherartig riechend. — *2-Chlorbuten-(2)-al-(1)-dimethylacetal* (nach II,  $R = CH_3$ ,  $C_6H_{11}O_2Cl$ ). Aus vorigem wie oben (2 Stdn. kochen).  $Kp_{13} 58^{\circ}$ ,  $D_{19,5}^{19,5} = 1,074$ ,  $n_D^{19,5} = 1,4466$ ,  $M_D = 37,41$  (ber. 37,59), campher- u. etwas fruchtartig riechend. — *2-Methyl-2,3-dichlorbutanal dimethylacetal* (nach III,  $R$  u.  $R' = CH_3$ ,  $C_7H_{14}O_2Cl_2$ ). Aus dem Aldehyd (vorst. Ref.) mit  $CH_3OH-HCl$  wie oben (8 Stdn.).  $Kp_{13} 88^{\circ}$ ,  $D_{21,5}^{21,5} = 1,155$ ,  $n_D^{21,5} = 1,4550$ ,  $M_D = 47,26$  (ber. 47,54), frucht- u. campherartig riechend. — *diäthylacetal*,  $C_6H_{12}O_2Cl_2$ . Gemisch von 10 g Aldehyd, 10,5 g Orthoameisensäureäthylester, 9 g A. u. 2–3 Tropfen  $HCl$  über Nacht stehen lassen, neutralisieren usw.  $Kp_{12} 98–100^{\circ}$ ,  $D_{24}^{24} = 1,082$ ,  $n_D^{24} = 1,4480$ ,  $M_D = 56,68$  (ber. 56,78), sonst wie voriges. — Nach 3-tägigem Kochen dieser beiden Acetale mit konz.  $CH_3ONa$ -Lsg. war die Hauptmenge noch unverändert; nur die Kopffractionen waren  $Cl$ -ärmer. — *2-Äthyl-2,3-dichlorhexanal dimethylacetal* (nach III,  $R = C_2H_5$ ,  $R' = C_2H_5$ ,  $C_{10}H_{20}O_2Cl_2$ ). Mit  $CH_2OH-HCl$  (4 Stdn.).  $Kp_{13} 118^{\circ}$ ,  $D_{21}^{21} = 1,4618$ ,  $M_D = 61,26$  (ber. 61,40). — *diäthylacetal*,  $C_2H_5O_2Cl_2$ . Wie oben.  $Kp_{11} 127^{\circ}$ ,  $D_{24}^{24} = 1,043$ ,  $n_D^{24} = 1,4532$ ,  $M_D = 70,29$  (ber. 70,63). — *2-Methyl-2-brompropanal dimethylacetal* ( $\alpha$ -Bromisobutyraldehyd dimethylacetal),  $C_6H_{12}O_2Br$ . Aus Isobutyraldehyd in  $CH_3OH$  mit  $Br$  in Ggw. von Marmor (über Nacht).  $Kp_{28} 69^{\circ}$ ,  $Kp_{13} 54$  bis  $55^{\circ}$ ,  $D_{22,5}^{22,5} = 1,281$ ,  $n_D^{22,5} = 1,4468$ ,  $M_D = 41,07$  (ber. 40,96), campherartig riechend. — *3,4-Dichlorbutanon-(2)* (*Methylvinylketondichlorid*),  $C_4H_6OCl_2$ . Aus Methylvinylketon (WOHL u. PRILL, C. 1925. I. 650) in  $CHl_3$  mit  $Cl$  bei  $0^{\circ}$ .  $Kp_{16} 65–70^{\circ}$ ,  $D_{18}^{18} = 1,293$ ,  $n_D^{18} = 1,4628$ .  $CH_3ONa$  wirkt trotz aller Vorsicht verharzend. — *Mesityloxydichlorid* liefert mit  $CH_3ONa$  ein Gemisch, welches nach seinem  $OCH_3$ -Geh. (20%) hauptsächlich ein Monoäther zu sein scheint. — *3-Methylpenten-(3)-on-(2)* (COLONGE, C. 1931. I. 3670) liefert in  $CHl_3$  mit  $Cl$  unter schwacher  $HCl$ -Entw. 2 Prodd.: 1. *3-Methyl-3,4-dichlorpentanon-(2)*,  $C_6H_{10}OCl_2$ ,  $Kp_{13} 66^{\circ}$ ,  $D_{19}^{19} = 1,185$ ,  $n_D^{19} = 1,4604$ ,  $M_D = 39,11$  (ber. 39,66), campherartig riechend. 2. Wahrscheinlich *3-Methyl-3,4,4-trichlorpentanon-(2)*,  $C_6H_8OCl_3$ ,  $Kp_{13} 96–99^{\circ}$ ,  $D_{19}^{19} = 1,3035$ ,  $n_D^{19} = 1,4803$ ,  $M_D = 44,53$  (ber. 44,36), nicht ganz rein. Das Dichlorderiv. liefert mit  $CH_3ONa$  anscheinend einen ungesätt. Monoäther. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 333–42. Febr. 1937. Mülhausen, Höhere Chemischschule.) LINDENBAUM.

**M. B. Turowa-Poljak** und **W. F. Dsioma**, *Katalytische Herstellung von Äthylenglykoleessigsäureester*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1936. II. 293.) Durch Veresterung von Äthylenglykol u. Essigsäure in der Gasphase mit akt. Kohle als Katalysator, der eine geringe Menge  $H_3PO_4$  beigemischt wird, erhält man je nach den Rk.-Bedingungen (Temp., Durchlaßgeschwindigkeit, Mengenverhältnis Äthylenglykol-Essigsäure) verschied. Ausbeuten an Äthylenglykoleessigsäureester. Es wurde festgestellt, daß die Temp.-Erhöhung bei konstanter Durchlaßgeschwindigkeit eine Verringerung der Esterausbeute zur Folge hat, umgekehrt, daß bei konstanter Temp. u. gesteigerter Durchlaßgeschwindigkeit die Esterausbeute nur wenig verringert wird. Die günstigste Rk.-Temp. liegt bei  $130–150^{\circ}$ , man arbeitet jedoch zwecks Rk.-Beschleunigung bei  $170^{\circ}$ . Es wurden 2 Serien von Vers. durchgeführt bei einem Mengenverhältnis der Essigsäure u. des Glykols von 2:1 u. 1:1 mit den Ausbeuten unter günstigsten Rk.-Bedingungen von 37,6 u. 68%. Das Zuzumischen der  $H_3PO_4$  steigert die katalyt. Wrkg. der Kohle; mit steigender  $H_3PO_4$ -Menge strebt die katalyt. Wrkg. einem Grenzwert zu. Der so erhaltene Katalysator ist hochakt. u. erübrigt die Regeneration. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 696–701. 1936. Moskau, Univ., Labor. d. organ. Chemie.) KUTEPOW.

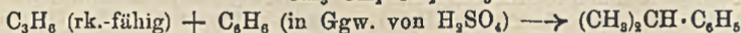
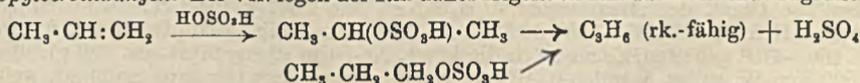
**Chao-Lun Tseng** und **Edith Ju-Hwa Chu**, *Reaktion zwischen d-Glutaminsäure und Ammoniak sowie Anilin*. d-Glutaminsäure wurde mit überschüssigem  $NH_4OH$  (D. 0,9) 2 Tage stehen gelassen, filtrierte Lsg. verdampft, Rückstand bei ca.  $70^{\circ}$  getrocknet. Die Krystalle zeigten  $F. 171^{\circ}$  u. schmeckten ähnlich dem Mono-Na-Salz, aber der Fleischgeschmack war weniger intensiv. Nach den Analysen lag ein *Monoammonium-d-glutaminat*,  $C_5H_{12}O_4N_2$ , vor, welches während des Verdampfens u. Trocknens teilweise dissoziiert worden war. — Äquimol. Mengen von d-Glutaminsäure u.  $NH_4Cl$  wurden in wss. Lsg. erhitzt, Lsg. verdampft. Das Prod. zeigte  $F. 174$  bis  $176^{\circ}$ , hatte einen schwach fleischartigen Nachgeschmack u. war unlösl. in A., Ä. u. kaltem W., lösl. in heißem Wasser. Die Analysen stimmten scharf auf das *Hydrochlorid des Monoammonium-d-glutaminats*,  $C_5H_{12}O_4N_2 \cdot HCl$ . — d-Glutaminsäure reagiert weder mit Anilin noch mit Anilinhydrochlorid. (Sci. Rep. nat. Univ. Peking 1. 17–19. Nov. 1936.) LINDENBAUM.

Fr. Fichter und Guido Schetty, *Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen*. VII. Pseudocumol (1,2,4-Trimethylbenzol). (VI. vgl. C. 1935. II. 2660.) Pseudocumol (I) lieferte bei der elektrolyt. Oxydation an einer Pb-Anode in 0,5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Ggw. des Netzmittels Invadin B einerseits durch Oxydation der Seitenketten die Aldehyde u. Carbonsäuren II, III, V, VI, VII u. VIII (?), andererseits



durch Kernhydroxylierung IV, das wahrscheinlich über das Zwischenprod. IX in Toluchinon übergeht. Weitere Oxydation führt zu CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H, HCO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub> u. Harzen. — Die Aldehyde lassen sich nicht durch Krystallisieren der Semicarbazone, wohl aber durch Krystallisieren der Phenylhydrazone aus PAe. trennen. 2,4-Dimethylbenzaldehydphenylhydrazon, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (von II), hellgelbe Blättchen aus PAe., F. 86°. 3,4-Dimethylbenzaldehydphenylhydrazon, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (von III), hellgelbe Blättchen aus Essigester + PAe., F. 89,5—90,5°. — Trennung der entstandenen einbas. Säuren durch Krystallisieren der Ca-Salze. 3,4-Dimethylbenzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (VI), Nadeln durch Sublimation, F. 162—164°. 2,4-Dimethylbenzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (V), nach Sublimation F. 125,5°. — Methylterephthalsäure, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (VII); ist schwer lösl. u. findet sich deshalb neben PbSO<sub>4</sub> im Bodensatz des Elektrolyten. Nadeln durch Vakuumsublimation, F. 318 bis 330°. — Aus der bei längerer Dampfdest. des Elektrolyten zurückbleibenden Fl. läßt sich nach Entfernen des Harzes Trimellitsäure (VIII ?), Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 211—218°, isolieren. — Das bei der Red. zurückbleibende I ist gelb gefärbt (Ggw. von Toluchinon) u. enthält IV; man erwärmt mit Zn-Staub u. Eisessig u. dest. mit Dampf, wobei IV übergeht u. Toluhydrochinon zurückbleibt. *asymm. m-Xylenol* (IV), gibt mit FeCl<sub>3</sub> in A. eine dunkelolivgrüne Färbung, die bei Verdünnen mit W. bläulich wird. *Carbanilsäureester*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N, Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 111,8—112,2°. *α-Naphthylcarbamidsäureester*, Schüppchen aus Chlf. + PAe., F. 135—136°. — *Toluhydrochinon*, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, Krystalle aus W., F. 124,5°. (Helv. chim. Acta 20. 150—56. 1/2. 1937. Basel, Anstalt für Anorgan. Chemie.) OSTERTAG.

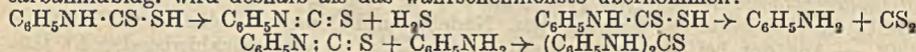
H. L. Wunderly, F. J. Sowa und J. A. Nieuwland, *Die Olefin-Benzolkondensation mit dem Schwefelsäurekatalysator*. Bei der Kondensation von Propylen mit Bzl. zu Mono-, Di- u. Triisopropylbenzol, die ohne Katalysator bei 5° u. Atmosphärendruck nicht vor sich geht, spielt die Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine Rolle. Einen Einfl. auf diese Rk. haben ferner die Temp., die Zeit u. ein Zusatz von BF<sub>3</sub>. Es wurden 2 Reihen Verss. durchgeführt. In einem Falle wurden 80 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> allein angewandt, während im 2. Falle 80 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 10 g BF<sub>3</sub> genommen wurden. Es wurde bei konstantem Druck gearbeitet. Sowohl ein Zusatz von BF<sub>3</sub>, als auch eine längere Einw. der Komponenten vergrößert die Ausbeute an den substituierten Benzolen. Auch bei der Kondensation von Äthylen u. Bzl. zwischen 10 u. 20° bewirkt erst ein Zusatz von BF<sub>3</sub> in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine Kondensation. Maxima an Ausbeuten von Mono-, Di- u. Triisopropylbenzol erhält man, wenn auf 2 Mole Bzl. 82 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator angewandt werden. Bei höherer Temp. entsteht eine größere Menge Kondensationsprodukte. Während Diisopropylsulfat auch auf sd. Bzl. nicht einwirkt, tritt eine heftige Rk. in Ggw. geringer Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein. Behandelt man ferner den sauren schwefelsauren Ester des *n*-Propylalkohols mit Bzl. in Ggw. von BF<sub>3</sub>, so entstehen keine *n*-Propylderiv., sondern Iso-propylverbindungen. Die Vff. legen der Rk. daher folgenden Rk.-Mechanismus zugrunde:



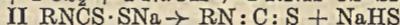
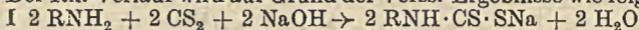
Zum Strukturbeweis wurde Diisopropylbenzol in Terephthalsäure bzw. in ihren Dimethylester übergeführt. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1007—09. 1936.) E. E. BÜCHNER.

V. N. Ipatieff und A. V. Grosse, *Alkylierung aromatischer Verbindungen mit Olefinen in Gegenwart von Borfluorid*. Nach der C. 1936. II. 1330 referierten Arbeit ist  $H_2SO_4$  ein ausgezeichnete Katalysator für die Alkylierung von arom. KW-stoffen. Aber auch  $BF_3$  katalysiert diese Rk. in Abwesenheit von Säure. Die Rk. wird in einem vernickelten Autoklaven bei Raumtemp. bis hinauf zu Temp. von  $250^\circ$  durchgeführt. Die Rk. kann auch mit Äthylen ausgeführt werden, das zu Beginn der Rk. unter einem Druck von 20 at steht; der Druck sinkt bald auf 10 at, worauf frisches Äthylen eingepreßt wird; nach 5 solcher Füllungen wurde das Rk.-Prod. aufgearbeitet. Etwa 25% des angewandten Bzl. war in Mono- u. Diäthylbenzol übergeführt worden. (J. Amer. chem. Soc. 58. 2339. 5/11. 1936.) E. E. BÜCHNER.

N. S. Drosdow, *Über den Zerfall der Salze von Phenylthiocarbaminsäure*. Vf. untersuchte die Zers.-Prodd. der Cu-Salze der Phenylthiocarbaminsäure, u. fand, daß der Verlauf des Zerfalles von den Zers.-Bedingungen stark abhängt. Beim Zerfall des Cu-Phenylthiocarbaminats, das durch Vermischen von  $CuSO_4$  mit  $NH_4$ -Phenylthiocarbaminat in wss. Lsg. erhalten wurde, ist der Überschuß an  $CuSO_4$  von großer Bedeutung. Ohne Cu-Überschuß werden nur ganz unbedeutende Mengen Phenylisocyanate gebildet, u. es entsteht als Hauptprod. Thiocarbanilid; bei  $CuSO_4$ -Überschuß entsteht dagegen hauptsächlich Phenylisocyanat u. nur als Nebenprod. Thiocarbanilid, das weiter in Carbanilid übergeht. Es ist dem Vf. gelungen, Monophenylthioharnstoff durch Erwärmen von Phenylisocyanat in wss. Lsg. mit  $(NH_4)_2CO_3$  herzustellen. Es wird auch gezeigt, daß Thiocarbanilid ebenfalls ein Prod. der sek. Umwandlung von Phenylisocyanat darstellt, da die Ausbeute an Thiocarbanilid beim Zerfall von Cu-Phenylthiocarbaminat durch Zugabe von  $(NH_4)_2CO_3$  von 33 auf 14,5% absinkt, da durch diesen Zusatz ein beträchtlicher Teil des Isocyanats in Monophenylthioharnstoff (24% der theoret. Ausbeute) übergeht. Das schon von RATHKE angeführte Schema der Thiocarbanilidbildung wird deshalb als das wahrscheinlichste übernommen:



Die von HOFMANN vorgeschlagene Meth. der Herst. von Diarylthioharnstoffen aus  $CS_2$  u. Arylamin, die durch Anwendung von KOH durch WEITH verbessert werden konnte, ist vom Vf. in ihrem Rk.-Verlauf dadurch aufgeklärt worden, daß bei tiefen Temp. ( $20-30^\circ$ ) geringe Mengen von Phenylisocyanat als Zwischenprod. der Rk. zwischen  $C_6H_5NH_2$ ,  $CS_2$  u. KOH erhalten werden konnten, u. bei noch tieferen Temp.,  $5-10^\circ$ , die wss. Lsg. alle Rkk. der phenylthiocarbaminsäuren Salze als prim. Zwischenprod. zeigte. Der Rk.-Verlauf wird auf Grund der Vers.-Ergebnisse wie folgt angegeben:



III  $RNH \cdot CS \cdot SNa + NaHS \rightarrow Na_2CS_3 + RNH_2$  IV  $RNH_2 + RN : C : S \rightarrow (RNH)_2CS$   
(Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obshchtschei Chimii] 6 (68). 1368—74. 1936. Moskau, Tropeninst.) FÜNER.

J. Barrio Fernández, *Eine Nomenklatur der Azoverbindungen (und einigen Stickstoffverbindungen), die sich vom Wort Nitrogen ableiten*. Die Nomenklatur der Azo- u. Diazoverbb. ist unkonsequent. Vf. schlägt vor, die Präfixe Azo- u. Diazo- durch Nitri- zu ersetzen, z. B. Benzolnitribenzol für  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5$ , Nitribenzolchlorid für  $C_6H_5 \cdot N_2Cl$ , Nitrimethan für  $CH_2N_2$ . Auch in Namen wie Pyrazol, Oxazol usw. sollen die N angehenden Wortbestandteile durch -nitr- bzw. -nitri- ersetzt werden. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. IV. 323—24. 1934. Madrid.) OSTERTAG.

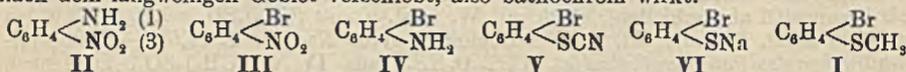
P. S. Yang, *Untersuchungen über Organoarsenverbindungen*. I. Vorl. Bericht über das chemotherapeutische Studium der Syphilis. Histor. Bericht über die Chemie der in der Syphilistherapie verwendeten Organoarsenverb., über ihren therapeut. Wert u. über die Beziehungen zwischen chem. Struktur u. therapeut. Wirksamkeit. (Sci. Rep. nat. Univ. Peking I. 1—8. Nov. 1936.) LINDENBAUM.

P. S. Yang und C. P. Lo, *Untersuchungen über Organoarsenverbindungen*. II. Arsenierung des Anilins und einige Metallsalze der Arsanilsäure. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. haben die Darst. der Arsanilsäure,  $C_6H_5O_3NAs$ , wie folgt verbessert: 505 g 80%ig. sirupöse  $H_3AsO_4$  bei  $130-140^\circ$  in 620 ccm gerührtes Anilin getropft, Temp. 5 Std. n. auf  $160-170^\circ$  gehalten, Gemisch in die kryst. Na-Salze übergeführt (ca. 280 g), diese in 500 ccm W. gelöst u. mit 6-n. HCl vorsichtig neutralisiert (Bromphenolblau), weiße Krystalle mit W. u. A. gewaschen u. im  $H_2SO_4$ -Vakuum getrocknet. 105—110 g = 17—18%. — Darst. der Salze: Säure in verd. NaOH gelöst, mit A. gefällt, Nd. von Atoxyl in W. gelöst u. eine wss. Lsg. des Metallsalzes zugefügt, Nd. mit W. u. A. ge-



$C_{14}H_{14}N_2S_2$ ,  $2(CH_3)_2SO_4$ , wie VII durch 3-tägiges Erhitzen; aus Methanol kurze, dunkelorange-farbene Nadeln, F. 163°. Jodid (X),  $C_{14}H_{14}N_2S_2$ ,  $2CH_3J$ , dunkelgelbe Nadeln, F. 100—102° (Abspaltung von  $CH_3J$ ). — 2,2'-Dimethylmercaptobenzidinchlorhydrat,  $C_{14}H_{18}N_2Cl_2S_2$ , die bei Darst. von VI erhaltene farblose Lsg. in eisgekühlte HCl eingießen, Nd. aus W. glänzende Blättchen, 270° Verkohlung. Base (XII),  $C_{14}H_{16}N_2S_2$ , aus heissem Pyridin mit W. fällen, kleine Nadeln, F. 207—208°. Diacetylverb.,  $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$ , aus Pyridin schwach violett gefärbte Blättchen, F. 235—236°. Dibenzoylverb.,  $C_{28}H_{22}O_2N_2S_2$ , aus Pyridin schwach gelbe, feine Krystalle, F. 273—274°. — 3-Aminophenylmethylsulfid,  $C_7H_9NS$ , durch Red. von 3-Nitrophenylmethylsulfid in A. +  $CuCl_2$  mit Fe + HCl, alkalisieren, W.-Dampfdest., Öl, Kp.<sub>10</sub> 163—165° (vgl. ZINCKE u. MÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 783);  $d_{20}^4 = 1,1464$ ;  $n_D^{20} = 1,637$ ;  $n_D^{20} = 1,64503$ ;  $n_D^{20} = 1,66646$ ;  $M_D = 44,00$ . — 3-Methylmercaptobenzol,  $C_8H_{10}NS$ , voriges in Eisessig mit Nitrobenzol in A. mehrere Tage auf dem W.-Bad erhitzen; mit W. Nd., aus A. orange-farbene Nadeln, F. 46°; zeigt in Eisessig auf Zusatz von  $HClO_4$  braunstichig rote Halochromie, die auf Zusatz von W. verschwindet. (Ber. dtsh. chem. Ges. 70. 284—96. 10/2. 1937. Marburg, Univ.) HÄNEL.

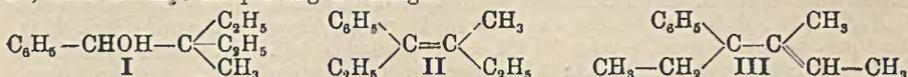
K. Brand, Werner Gabel und Erwin Rosenkranz, Über das 3-Methylmercaptotriphenylcarbinol. Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe. XIV. Mitt. über Thiophenole. (XIII. vgl. vorst. Ref.) 3-Bromphenylmethylsulfid (I), das aus II über III—VI dargestellt wird, zeigt bei richtigem Br-Wert zu hohen S-Geh. u. reagiert im Gegensatz zu dem nach ZINCKE u. MÜLLER (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 46 [1913]. 779) oder dem aus 3-Nitrorhodanbenzol gewonnenen Prod. nicht mit Mg + Äther. Die GRIGNARD-Verb. VII reagiert mit Benzophenon (VIII) u. Benzoesäureäthylester unter Bldg. des Carbinols IX u. 3,3'-Dimethylmercaptotriphenylcarbinol, die mit Eisessig- $HClO_4$  u. mit Eisessig- $H_2SO_4$  sattgrüne Halochromie zeigen, die aber ebenso wie das aus Benzoesäure-3-sulfochlorid (XI) über XII, XIII, XIV gewonnene IX nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten; Reinigung erfolgte über die Bzl.-Verb. XV. IX läßt sich zu XVI red., aber nicht in das 3-Methylmercaptotriphenylchlormethan u. den Methyläther verwandeln. Nach dem Verf. von v. BAEYER u. VILLIGER (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 35 [1902]. 3013) wird die Beständigkeit von 3-Methylmercaptotriphenylcarboniumperchlorat geprüft u. gefunden, daß durch Eintritt einer Methylmercaptogruppe in 3-Stellung zum Zentral-C-Atom die Beständigkeit gegen Hydrolyse verringert wird (vgl. J. prakt. Chem. [2] 109 [1925]. 32). Die Messung der Lichtabsorption der Triphenylmethanabkömmlinge zeigt, daß die Methylmercaptogruppe sowohl in 2- als in 3-Stellung zum Zentral-C-Atom nicht nur die Absorption des Triphenylcarboniumperchlorats, sondern auch die des Triphenylcarbinols u. die des Triphenylmethans nach dem langwelligen Gebiet verschiebt, also bathochrom wirkt.



Versuche. 3-Bromphenylmethylsulfid (I),  $C_7H_7BrS$ , 3-Aminophenylmethylsulfid in  $H_2SO_4$  diazotieren u. zu einer Aufschlammung von  $CuBr + KBr$  geben; HCl addieren u. W.-Dampfdest.; Öl, Kp.<sub>14</sub> 121°;  $d_{20}^4 = 1,5094$ ;  $n_D^{20} = 1,61698$ ;  $n_D^{20} = 1,62403$ ;  $n_D^{20} = 1,64248$ ;  $M_D = 47,49$ ;  $EM = +0,87$ . — Diphenyldisulfidcarbon-säure-(3,3') (XII), XI in A. + HCl mit Zn-Staub behandeln, Filtrat mit  $FeCl_3$  versetzen, Nd. aus Eisessig, F. 246°. — 3-Methylmercaptobenzoesäure (XIII), XII,  $Na_2S$  u. n. NaOH 1 Stde. auf dem W.-Bad erwärmen; 3—4 Stdn. mit  $(CH_3)_2SO_4$  schütteln, ansäuern; Nd. erwärmen; aus Methanol glänzende Blättchen, F. 126,5°. Methylster (XIV),  $C_9H_{10}O_2S$ , Fl., Kp.<sub>4</sub> 132°. — 3-Methylmercaptotriphenylcarbinol (IX),  $C_{20}H_{18}OS$ , VII unter Kühlung mit VIII in Ä. versetzen, stehen lassen, dann 1 Stde. erwärmen, Eis u.  $H_2SO_4$  zugeben, W.-Dampfdest.; Rückstand in Ä. aufnehmen, Öl; oder aus Phenylmagnesiumbromid u. XIV in Ä., Eis u. HCl zufügen, ausäthern; Reinigung über die Benzolverb. (XV),  $C_{20}H_{24}OS$  (IX in Bzl. lösen u. mit PAe. versetzen, Krystalldrusen, geben bei 100° Bzl. ab;  $d_{20}^4 = 1,1409$ ;  $n_D^{20} = 1,61390$ ;  $n_D^{20} = 1,62067$ ;  $n_D^{20} = 1,63833$ ;  $E \Sigma_\alpha = +0,34$ ;  $E \Sigma_D = +0,38$ ;  $E (\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +25\%$ . — 3-Methylmercaptotriphenylmethan (XVI),  $C_{20}H_{18}S$ , IX in Eisessig mit Zn 6 Stdn. kochen, aus Methanol Krystalle, F. 49,5°;  $d_{20}^4 = 1,0753$ ;  $n_D^{20} = 1,60679$ ;  $n_D^{20} = 1,61352$ ;  $n_D^{20} = 1,63146$ ;  $E \Sigma_\alpha = +0,76$ ;  $E \Sigma_D = +0,80$ ;  $E (\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +28\%$ . — 3-Methyltriphenylcarbinol (vgl. BISTRZYCKI u. GYR, Ber. dtsh. chem. Ges. 37 [1904]. 1245),  $d_{20}^4 = 1,0643$ ;  $n_D^{20} = 1,58453$ ;  $n_D^{20} = 1,59152$ ;  $n_D^{20} = 1,60651$ ;  $E \Sigma_\alpha = +0,61$ ;  $E \Sigma_D = +0,67$ ;  $E (\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +22\%$ . — 3-Methyltriphenylmethan,  $d_D^{20} = 1,0072$ ;  $n_D^{20} = 1,57666$ ;  $n_D^{20} = 1,58264$ ;

$n_D^{20} = 1,59824$ ;  $E_{\Sigma\alpha} = +0,70$ ;  $E_{\Sigma D} = +0,72$ ;  $E(\Sigma\beta - \Sigma\alpha) = +20,5\%$ . (Ber. dtsh. chem. Ges. 70. 296—308. 10/2. 1937. Marburg, Univ.) HÄNEL.

**A. E. Favorskij und P. A. Tichomolov.** *Zur Frage der gegenseitigen Beeinflussung der Radikale bei Umlagerungen. II. Dehydratisierung des tertiären Phenylhexylcarbinols.* (I. vgl. C. 1936. I. 4553.) In Analogie zu der l. c. beschriebenen Rk. sollte bei der H<sub>2</sub>O-Abspaltung aus dem tert. Phenylhexylcarbinol I unter Wanderung eines der 2 gleichnamigen Radikale die Verb. II entstehen. In Wirklichkeit wurde unter den gleichen Bedingungen wie früher ein KW-stoff C<sub>13</sub>H<sub>18</sub> erhalten, dem aber zufolge seines Verh. bei der Ozonisierung, die Acetaldehyd u. Phenyl-3-pentanon-2 ergab, die Konst. III erteilt werden muß. Aus diesem Ergebnis, das bzgl. der Radikalwanderung der Regel FAWORSKIS entspricht, geht hervor, daß die Gruppenverschiebung der prim. Vorgang ist, dem die H<sub>2</sub>O-Abspaltung nachfolgt.

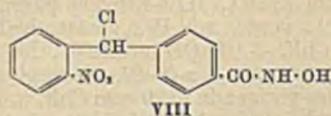
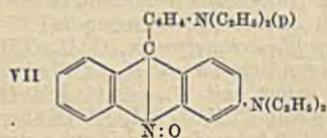
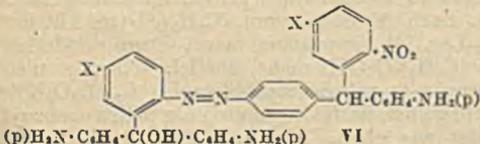
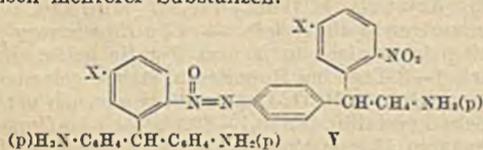


**Versuche.** *Tert. Hexylphenylcarbinol* (I), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O, durch Red. von Hexylphenylacetone (C. 1913. II. 1873) mit Na in Ä. Kp., 130—130,5°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>, 0,9661; D<sub>4</sub><sup>0</sup>, 0,9768; Parachor 474,5 (ber. 500,1 nach SUGDEN; 499,1 nach MUMFORD). — *Phenyl-3-methyl-4-hexen-4* (III), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>, aus I durch Dest. über geschmolzenes KHSO<sub>4</sub> im Vakuum bei 180—200° (Badtemp.) Kp., 91,75—92,5°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>, 0,8861; D<sub>4</sub><sup>13,6</sup>, 0,891; n<sub>D</sub><sup>13,6</sup> = 1,506 44; Mol.-Refr. 58,08 (ber. 57,77); Parachor 456,5 (ber. nach SUGDEN 469,1; nach MUMFORD 467,5). Bei der Behandlung von III mit O<sub>3</sub> in Ggw. von W. in Eiskühlung entstanden Acetaldehyd (charakterisiert als p-Nitrophenylhydrazon) u. Phenyl-3-pentanon-2 (charakterisiert als Semicarbazon, aus Methanol F. 187—188°). — Die KMnO<sub>4</sub>-Oxydation ergab ein kompliziert zusammengesetztes Gemisch von Oxydationsprodukten. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 1936. IV. 365—68. Leningrad u. Wladiwostok, Akad. d. Wiss. d. USSR.) MAURACH.

**Chao-Lun Tseng und Ming-Chien Chiang.** *Synthesen von Glyceriden.* I. Vff. besprechen die bisher bekannt gewordenen Synthesen von gemischten Glyceriden, welche mit Hilfe des Acetonglycerinverf. von E. FISCHER u. Mitarbeitern (C. 1920. III. 825) u. des Tritylätherverf. von HELFERICH u. SIEBER (C. 1928. I. 2717 u. früher) ausgeführt worden sind. Auch Vff. bedienen sich dieser Verff. zur Synth. von rein aromat. Glyceriden, bes. eines solchen mit 3 verschied. Acylen. —  $\alpha$ -[p-Brombenzoyl]-acetonglycerin. In stark gekühltes Gemisch von 60 g Acetonglycerin u. 60 g Chinolin langsam 84 g p-Brombenzoylchlorid eingerührt (Temp. ca. 0°), 2 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen, in 200 ccm Ä. gelöst, Chinolin mit eiskalter, 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt, mit gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., dann W. gewaschen usw. Aus Ä.-PAe. (1:1), F. 39° (vgl. HIBBERT u. CARTER, C. 1929. II. 280). —  $\alpha$ -[p-Brombenzoyl]-glycerin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br. 1. 48 g des vorigen mit 320 ccm konz. HCl  $\frac{1}{2}$  Stde. gerührt, mit W. verdünnt. 2. 24 g des vorigen mit 280 ccm 0,5-n. HCl 2 Stdn. bei 55—60° geschüttelt u. über Nacht stehen gelassen. Aus Ä. + PAe. Schuppen, F. (korr.) 74,4° (l. c. 70°). —  $\alpha$ -[p-Brombenzoyl]- $\gamma$ -tritylglycerin, C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>Br. 40 g des vorigen, 60 ccm Pyridin u. 40,5 g Tritylchlorid  $\frac{1}{2}$  Stde. auf W.-Bad erhitzt, 200 ccm W. zugefügt, Nd. gründlich mit W., dann mit CH<sub>3</sub>OH u. einmal mit Ä. gewaschen, in wenig heißem Chlf. gelöst u. im Kältegemisch gekühlt (wiederholt). Krystalle, F. (korr.) 178,6°. Wird in Chlf. durch gesätt. HBr-Eisessig bei 0° zum vorigen hydrolysiert. —  $\alpha$ -[p-Brombenzoyl]- $\beta$ -benzoyl- $\gamma$ -tritylglycerin, C<sub>36</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>Br. 10 g des vorigen in 20 ccm Pyridin gelöst, im Kältegemisch 4,3 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl eingerührt, 1—2 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen, in Ä. gelöst, mit W., gesätt. KHSO<sub>4</sub>-Lsg., gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. u. W. gewaschen usw. Aus wenig Chlf. + CH<sub>3</sub>OH (Kältegemisch) krystallin, F. 76,1—83,1°. —  $\alpha$ -[p-Brombenzoyl]- $\beta$ -benzoylglycerin. 10 g des vorigen in 15 ccm Chlf. gelöst, im Kältegemisch 20 ccm gesätt. HBr-Eisessig zugegeben, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. vom (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C·OH filtriert, mit Ä. verd., mit W., gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., W. gewaschen usw., Sirup wiederholt aus Chlf. + CH<sub>3</sub>OH gereinigt, bis kein (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C·OH mehr aufsiel. Sirupös, nicht völlig rein. —  $\alpha$ -[p-Brombenzoyl]- $\beta$ -benzoyl- $\gamma$ -[p-nitrobenzoyl]-glycerin, C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>NBr. 5 g des vorigen in je 20 ccm Chlf. u. Pyridin gelöst, im Kältegemisch 6 g p-Nitrobenzoylchlorid in 15 ccm Chlf. eingerührt, weiter wie oben. Aus Ä. + PAe. krystallin, F. (korr.) 152,6°. —  $\alpha$ , $\gamma$ -Di-[p-brombenzoyl]- $\beta$ -benzoylglycerin, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>. Wie vorst. mit p-Brombenzoylchlorid. Aus Chlf.-PAe. (1:3) Krystalle, F. (korr.) 153,1°. (J. Chin. chem. Soc. 4. 463—72. Nov. 1936. Peking [Peiping], National Univ.) LINDENBAUM.

I. Tanasescu und Martha Suciú, *Über die Kondensation der o-Nitrobenzaldehyd mit Anilin*. III. Photochemisches Verhalten der erhaltenen Anthranile und Triphenylmethane. (I. u. II. vgl. C. 1933. I. 1770. 1937. I. 585.) Es ist l. c. gezeigt worden, daß man durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd bzw. 2-Nitro-5-chlorbenzaldehyd mit Anilinsulfat + ZnCl<sub>2</sub> 2-Nitro-4',4''-diaminotriphenylmethan (I) bzw. 2-Nitro-5-chlor-4',4''-diaminotriphenylmethan (II) u. 3-[p-Aminophenyl]-anthranil (III) bzw. 5-Chlor-3-[p-aminophenyl]-anthranil (IV) erhält. Während die Bldg. von I u. II keiner bes. Erklärung bedarf, ist die Bldg. von III u. IV nur zu verstehen, wenn man eine tautomere Formel des o-Nitrobenzaldehyds zugrunde legt (vgl. C. 1934. II. 3122 u. früher, bes. 1928. I. 687); ausführliche Erörterungen im Original. — In der II. Mitt. ist kurz erwähnt worden, daß eine benzol. Lsg. des II bei Sonnenbestrahlung einen tief blauen Nd. abscheidet. Wahrscheinlich liegt eine Polymerisation vor. Wenn man das benzol. Filtrat verdampft u. den Rückstand reinigt, so erhält man eine orangefelbe Verb. C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, d. h. entstanden aus 2 Moll. II unter Abspaltung von 1 Mol. H<sub>2</sub>O. Die Verb. könnte Formel V oder VI (X = Cl) besitzen. Vff. bevorzugen V, weil die Verb. ein Tribenzoylderiv. bildet; VI würde ein Tetrabenzoylderiv. erwarten lassen. Mit dieser Formel stimmt überein, daß die Verb. durch Sn u. konz. HCl in der Kälte zum 5-Chlor-2,4',4''-triaminotriphenylmethan (aus Bzn., F. 98°) red. wird, welches früher (II. Mitt.) direkt durch Red. des II erhalten worden ist. Wird eine benzol. Lsg. des V (X = Cl) bestrahlt, so bildet sich der oben erwähnte tief blaue Nd., woraus folgt, daß V (X = Cl) eine Zwischenphase darstellt. — I verhält sich ganz analog. Durch Belichtung der benzol. Lsg. blauer Nd. u. aus dem Filtrat eine orangefelbe Verb. (V, X = H), welche sich zum 2,4',4''-Triaminotriphenylmethan (I. Mitt.) reduzieren läßt u. bei Belichtung in Bzl. das blaue Prod. liefert. — I u. II differieren demnach in ihrem photochem. Verh. vom o-Nitrotriphenylmethan (C. 1927. I. 75). Von Interesse ist, daß ebenfalls tief blaue Substanzen gebildet werden, wenn man die Verbb. I, II u. V in verd. HCl löst u. einige Tropfen Perhydrol zugibt.

Um die Konst. von I u. II zu bestätigen, haben Vff. einige Synthesen ausgeführt. Durch Kondensation von o-Nitrobenzylidenchlorid mit Chlorbenzol u. AlCl<sub>3</sub> einerseits u. aus I durch Diazork. andererseits wurde dieselbe Verb., 2-Nitro-4',4''-dichlorotriphenylmethan, erhalten. Bei dem Vers., die Cl-Atome derselben durch Erhitzen mit NH<sub>4</sub>OH, A. u. etwas CuSO<sub>4</sub> unter Druck gegen NH<sub>2</sub> auszutauschen, entstand eine bas. Verb. C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>, welche die Farbrk. der N-Oxyde gibt u. vermutlich Formel VII besitzt [C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>3</sub>! d. Ref.]. Vers., die Cl-Atome durch Erhitzen mit KCN u. CuCN in verd. A. unter Druck durch CN zu ersetzen, waren erfolglos. Durch Kondensation von o-Nitrobenzylidenchlorid mit Benzonitril u. AlCl<sub>3</sub> entstand eine saure Verb. C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, welcher mit allem Vorbehalt Formel VIII zugeschrieben wird. — Durch Bestrahlen von III u. IV in benzol. Lsg. bilden sich braune Prodd., wahrscheinlich auch Polymere, welche nicht weiter untersucht wurden. IV wurde auf dem Diazowege in 5-Chlor-3-[p-chlorphenyl]-anthranil umgewandelt u. dieses durch HNO<sub>2</sub> zum 2,6-Dichloracridon isomerisiert. Vff. haben auch versucht, IV durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Anilin in Eisessig mittels POCl<sub>3</sub> zu synthetisieren. Aber in der Kälte entstand nur o-Nitrobenzylidenanilin, u. im Rohr bei 110° erhielt man Cl-haltige bas. Prodd., welche sich anscheinend auch aus o-Nitrobenzylidenanilin bei gleicher Behandlung bilden. Mit POCl<sub>3</sub>-Überschuß entstand ein indigoblaues Gemisch mehrerer Substanzen.

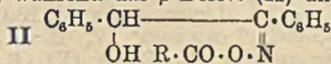
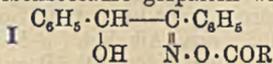


Versuche. Benzol. Lsg. von II mehrere Tage an der Sonne belichten, Nd. abfiltrieren. Tief blau, unlösl. oder schwer lösl. in organ. Mitteln (blaugrün), lösl. in konz. HCl, daraus mit Lauge fällbar, sehr schwer verbrennbar, nicht acylierbar. —

Verb.  $C_{38}H_{30}O_3N_6Cl_2$  (V, X = Cl). Durch Verdampfen des vorigen Filtrats. Aus Bzn., F. 78—80°. leicht lösl. in verd. Säuren, durch Alkalien fällbar. — *Tribenzoylderiv.*,  $C_{56}H_{42}O_6N_6Cl_2$ . Mit  $C_6H_5 \cdot COCl$  u. 10%<sub>ig</sub>. NaOH. Aus Bzn. hellgelb, F. 157°, unlösl. in Säuren u. Alkalien. — Verb.  $C_{36}H_{32}O_3N_6$  (V, X = H). Ebenso aus I. Aus Bzn. orangegelb, F. 125°. — *2-Nitro-4',4'-dichlortriphenylmethan*,  $C_{19}H_{13}O_2NCl_2$ . 1. 66 g  $C_6H_5Cl$  in Gemisch von 18 g o-Nitrobenzylidenchlorid, 26 g  $AlCl_3$  u. 40 g  $CS_2$  einrühren, bis zur beginnenden Rk. kurz erwärmen, nach 12 Stdn.  $CS_2$  absaugen, mit Eis zers., mit W.-Dampf dest., Prod. wiederholt aus A. unlösen, viscoses Material entfernen. 2. I in konz. HCl lösen, mit etwas W. verd., bei -5° diazotieren u. Cu-Pulver eintragen, nach längerem Stehen mit W. verd., Prod. aus A. umlösen. Weiß, kristallin, F. 110°, nicht lichtempfindlich. — Verb.  $C_{27}H_{23}ON_3$ . 1 g des vorigen, 7,5 g konz. wss.  $NH_4OH$ , 0,2 g  $CuSO_4$  u. 4 ccm A. im Rohr 15 Stdn. auf 180° erhitzen, an den Wänden haftendes Prod. in A. lösen, mit W. fällen, aus HCl +  $NH_4OH$  umfällen. Aus Bzn. gelb, F. 240—250°. Lsgg. in HCl, A. u. Bzl. fluorescieren grün. Gibt mit  $H_2SO_4$ -Lsg. von Diphenylamin bei 180° tief violette Färbung. — Verb.  $C_{13}H_{11}O_4N_2Cl$  (VIII?). 40 g Benzonitril in Gemisch von 15 g o-Nitrobenzylidenchlorid, 25 g  $AlCl_3$  u. 40 g  $CS_2$  eintragen, 10 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, mit Eis u. HCl zers. u. mit Dampf destillieren. Aus A. + W., dann Bzl. fast weiß, F. 180°, lösl. in Alkalien. Liefert durch Vakuumsublimation eine weiße, ebenfalls saure Verb. von F. 225,5°. — *5-Chlor-3-[p-chlorphenyl]-anthranil*,  $C_{13}H_7ONCl_2$ . IV in HCl bei -5 bis 0° diazotieren, Cu-Pulver eintragen, später mit W. verd., Nd. mit heißem Bzl. extrahieren, Lsg. verdampfen. Aus Bzn. gelb, kristallin, F. 202°, unlösl. in Säuren u. Alkalien. — *2,6-Dichloracridon*,  $C_{13}H_7ONCl_2$ . Voriges in konz.  $H_2SO_4$  lösen, bei -10°  $NaNO_2$  eintragen, nach Stehen bei Raumtemp. in W. gießen. Aus Eisessig, F. 416°. Fluoresciert in  $H_2SO_4$  blau, in A. intensiv violett, auf Zusatz von Spur NaOH gelbgrün. — *9-[p-Dimethylaminophenyl] 2,6-dichloracridin*. Voriges mit Dimethylanilin u. etwas  $POCl_3$  2 Stdn. im W.-Bad erhitzen, Alkali zugeben, Amin mit W.-Dampf entfernen. Aus Bzn., F. ca. 240°, in Bzl. grün fluorescierend. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 245—58. Febr. 1937. Klausenburg [Cluj], Univ.)

LINDENBAUM.

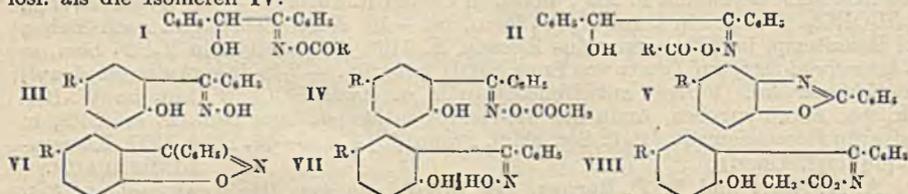
**A. H. Blatt und R. P. Barnes, Die Einwirkung von Alkali auf acylierte Ketoxime.** II. *Sterische Behinderung der alkalischen Hydrolyse.* (I. vgl. C. 1936. I. 545.) Bei der alkal. Hydrolyse der Benzoate u. 2,4,6-Trimethylbenzoate des Benzophenonoxims, des p-Chlorbenzophenon- $\alpha$ -oxims u. der beiden p-Methoxybenzophenone tritt die ster. Hinderung in dem erwarteten Umfang ein; die 2,4,6-Trimethylbenzoate werden unter Bedingungen, bei denen die Benzoate vollständig gespalten werden, nicht hydrolysiert. Die ster. Hinderung zeigt, daß die Hydrolyse durch Vermittlung einer Additionsrk. erfolgt; in alkoh. Lsg. wird A. addiert, so daß man aus den Benzoaten u. wss.-alkoh. NaOH Oxime u. Äthylbenzoat erhält. Exakter Nachw. erfolgte durch Isolierung von p-Phenylbenzoesäuremethylester bei der Hydrolyse von Acetonoxim-p-phenylbenzoat mit wss.-methylalkoh. NaOH. —  $\alpha$ -Benzoinoxim-2,4,6-trimethylbenzoat (I) wird durch Alkalien ebenso leicht in Benzonitril, Benzaldehyd u. Trimethylbenzoesäure gespalten wie das Benzoat, während das  $\beta$ -Deriv. (II) unter den



gleichen Bedingungen unverändert bleibt u. nur durch alkoh. NaOH gespalten wird. Die Hydrolyse erfolgt also ebenso wie die der übrigen Oximbenzoate; die Spaltung verläuft ohne Additionsreaktion. Die von MILLS (C. 1932. II. 2917) gegebene Deutung des Rk.-Verlaufes scheint nicht zuzutreffen. — Bldg. der Oximester aus Oxim u. Säurechlorid in kaltem Pyridin. *Benzophenonoxim-2,4,6-trimethylbenzoat*, aus A. F. 136 bis 137°. *p-Chlorbenzophenon- $\alpha$ -oximbenzoat*, aus A. F. 114—115°. *2,4,6-Trimethylbenzoat*, aus A. F. 101—102°. *p-Methoxybenzophenon- $\alpha$ -oximbenzoat*, aus A. F. 115—116°.  *$\alpha$ -Oxim-2,4,6-trimethylbenzoat*, aus verd. A. F. 102—103°.  *$\beta$ -Oximbenzoat*, aus A. F. 85 bis 86°.  *$\beta$ -Oxim-2,4,6-trimethylbenzoat*, aus A. zwei offenbar dimorphe Formen, F. 120 bis 121° u. F. 75°. *Acetonoxim-p-phenylbenzoat*, aus Ä. F. 132—133°.  *$\alpha$ -Benzoinoxim-2,4,6-trimethylbenzoat*, Nadeln aus Ä.-PAc., F. ca. 92° (unscharf); zers. sich beim Erhitzen u. beim Aufbewahren.  *$\beta$ -Benzoinoxim-2,4,6-trimethylbenzoat*,  $C_{24}H_{23}O_3N$ , Kristalle aus Ä.-PAe., F. 151°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1900—02. 9/10. 1936.) Og.

**A. H. Blatt und Lillian A. Russell, Die Einwirkung von Alkali auf alkylierte Ketoxime.** III. *Bildung von Wasserstoffbindungen bei den Derivaten der o-Oxybenzophenonoxime.* (II. vgl. vorst. Ref.) Bei Abwesenheit von ster. Hinderung werden

acylierte  $\alpha$ -Benzoinoxime (I) durch Alkali zers., acylierte  $\beta$ -Benzoinoxime (II) dagegen nur hydrolysiert. Die Spaltung der Verbb. I ist vermutlich die Folge einer beginnenden H-Bindung (Chelatbildg.) zwischen dem Hydroxyl-H u. dem räumlich benachbarten N-Atom. Daß eine solche Wrkg. stattfindet, geht aus der infraroten Absorption der Benzoinoximacetate hervor (vgl. HILBERT u. Mitarbeiter, C. 1936. I. 4547). Eine weitere Bestätigung ergibt sich aus dem Verh. der Acetate der isomeren 2-Oxybenzophenoxime u. 2-Oxy-5-methylbenzophenoxime (IV u. VIII, R = H u. CH<sub>3</sub>). Die Verbb. mit R = H werden durch überschüssige NaOH zu den Oximen III u. VII hydrolysiert. Wahrscheinlich wird die H-Bindung durch Salzbdg. am phenol. OH aufgehoben. Gegen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dessen Einw. der von NaOH auf Benzoinoximacetate vergleichbar ist, verhalten sich IV u. VIII verschied.; IV erleidet eine BECKMANNSCHE Umlagerung zu V (R = H), die der Spaltung von  $\alpha$ -Benzoinoximacetat vergleichbar ist; VIII wird genau wie  $\beta$ -Benzoinoximacetat zu VII hydrolysiert. Bei der Pyrolyse geht IV glatt in VI (R = H) über; VIII liefert geringe Mengen eines Gemisches, in dem auch VI enthalten ist. Daß die der Spaltung entsprechende Umlagerung zu V mit der Ggw. einer H-Bindung zusammenhängt, folgt auch aus den infraroten Spektren der Acetate IV u. VIII (R = H u. CH<sub>3</sub>); die Acetate IV zeigen im Gegensatz zu den Acetaten VIII keine auf OH-Gruppen hinweisende Absorption. Der gleiche Schluß ergibt sich aus der Löslichkeit; die Acetate IV geben in nicht polarem CCl<sub>4</sub> <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-mol. Lsgg., die eine polare OH-Gruppe enthaltenden Acetate VIII sind sehr wenig lösl.; im Gegensatz dazu sind die Acetate VIII in A., der ein polares OH enthält, leichter lösl. als die Isomeren IV.



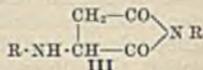
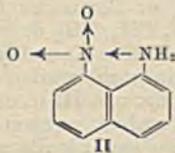
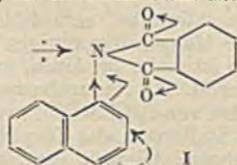
Versuche. *syn*-Phenyl-2-oxyphenylketoximacetat, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (IV, R = H), aus III (R = H) u. Acetanhydrid. Krystalle aus A., F. 96—97°. Liefert mit 50%ig. NaOH das Oxim III (R = H) zurück; beim Behandeln der alkoh. Lsg. mit Sodalsg. erhält man 2-Phenylbenzoxazol (V), F. 102—103°. 3-Phenylbenzisoxazol (VI, R = H), beim Erhitzen von IV auf 140—150° im Vakuum. F. 83—84°. — *anti*-Phenyl-2-oxyphenylketoximacetat, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N (VIII, R = H), aus VII (R = H) u. Acetanhydrid. Krystalle aus verd. A., F. 156°. Gibt mit verd. NaOH u. mit Sodalsg. das Oxim VII zurück (F. 140—141°); beim Erhitzen im Vakuum entstehen geringe Mengen VI. — *syn*-Phenyl-2-oxy-5-methylphenylketoxim (III, R = CH<sub>3</sub>), durch Auflösen von 2-Oxy-5-methylbenzophenon in 40%ig. KOH u. Einw. von NH<sub>2</sub>·OH, HCl auf das entstandene gelbe K-Deriv. Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 135—136°, wird im Sonnenlicht gelb. Acetat, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N (IV, R = CH<sub>3</sub>), aus dem vorigen u. Acetanhydrid. Krystalle aus A., F. 125—126°. Liefert mit verd. NaOH das Oxim zurück, gibt in A. mit Sodalsg. 2-Phenyl-5-methylbenzoxazol (V, R = CH<sub>3</sub>), F. 102—103° aus Alkohol. 3-Phenyl-5-methylbenzisoxazol, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON (VI, R = CH<sub>3</sub>), beim Erhitzen von IV (R = CH<sub>3</sub>) auf 160° im Vakuum. Synth. durch Behandeln des aus p-Chlorotoluol erhältlichen Gemisches von 2-Chlor-5-methyl- u. 5-Chlor-2-methylbenzophenon mit NH<sub>2</sub>·OH u. Alkali nach KOHLER u. BRUCE (C. 1931. I. 2479). — *anti*-Phenyl-2-oxy-5-methylphenylketoxim, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (VII, R = CH<sub>3</sub>), aus III (R = CH<sub>3</sub>) durch Kochen mit 40%ig. NaOH; Isolierung durch Einleiten von CO<sub>2</sub>, wobei das unveränderte *syn*-Oxim zuerst ausfällt. Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 136—137°. Liefert bei der BECKMANNSCHE Umlagerung mit PCl<sub>5</sub> in Ä. *p*-Kresolinsäureanilid, F. 162—163°. *anti*-Phenyl-2-oxy-5-methylphenylketoximacetat, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N (VIII, R = CH<sub>3</sub>), aus VII u. Acetanhydrid. Krystalle aus verd. A., F. 157—158°. Gibt mit verd. NaOH u. mit Sodalsg. in A. VII zurück. Liefert beim Erhitzen im Vakuum geringe Mengen 3-Phenyl-5-methylbenzisoxazol, F. 91—92°. (J. Amer. chem. Soc. 58. 1936—37. 9/10. 1936. Washington.) Og.

J. K. Jurjew, R. J. Lewina und A. I. Kudrjawzew, Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dicyclohexyl. (Vgl. C. 1935. II. 3503.) Dicyclohexyl, erhalten durch Hydrieren von Diphenyl mit 90—100 at Anfangsdruck unterhalb 160° in Ggw. eines Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontaktes (C. 1924. I. 2407), wurde mit 25 Teilen AlCl<sub>3</sub> unter Rühren auf 160—290° erhitzt, wobei der Crackprozeß so geleitet wurde, daß die Temp. der

entweichenden Dämpfe 110—115° nicht überstieg. Das Destillat enthielt 32% Hexamethylenverb. (hauptsächlich Dimethylcyclohexan), bestimmt durch Dehydrierung zu den entsprechenden arom. Verb. nach ZELINSKY (C. 1911. II. 1794 u. später), 12,4% Pentamethylenverb., bestimmt nach der Anilinnmeth., u. 55,6% Methan-KW-stoffe. Olefine u. arom. KW-stoffe hatten sich nicht gebildet. — Beim Vgl. dieses Befundes mit den Ergebnissen analoger Vers. mit Diphenyl u. AlCl<sub>3</sub> zeigt sich, daß infolge der größeren Stabilität des Bzl.-Ringes die Trennung beider Ringe beim Diphenyl leichter erfolgt als beim Dicyclohexyl, welches vorwiegend Ringsprengung unter Bldg. von Alkylcyclohexanen erleidet. Vff. geben für diesen Vorgang die wahrscheinlichen Formulierungen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1500—1505. 1936. Moskau, Staatsuniv., ZELINSKY-Labor.)

MAURACH.

**Herbert H. Hodgson und J. Harold Crook**, Die Nitrierung von *Phthalonaphthylimid* und die leichte Darstellung von *8-Nitro-1-naphthylamin*. Ein elektronenanziehender Substituent (NO<sub>2</sub>- oder SO<sub>2</sub>H-Gruppe) in  $\alpha$ -Stellung des Naphthalinkernes entaktiviert den Ring, an dem er haftet, gegenüber kationoiden Reagenzien u. begünstigt damit Substitution in 5- u. 8-Stellung (letztere besonders). HODGSON u. WALKER (unveröffentlicht) haben früher beobachtet, daß *Phthalo- $\alpha$ -naphthylimid*, trotzdem es durch das N-Atom ein einsames Elektronenpaar besitzt, ebenfalls hauptsächlich in 8'-Stellung nitriert wird. Diese Rk. wurde eingehend untersucht. Die 8', 5'- u. 4'-Nitroderiv. von *Phthalo- $\alpha$ -naphthylimid* entstehen ungefähr im Verhältnis 60:28:5. Es scheint also, daß die beiden elektronenanziehenden Carbonylgruppen (I) das einsame Elektronenpaar am N derart zurückhalten, daß es für elektromere Umwandlungen nahezu unerreichtbar ist, da anderenfalls die 4'-Nitrierung vorherrschen sollte. Substitution im Phthalsäurekern scheint die Menge der gebildeten 8'-Nitroverb. nur wenig zu verändern; folgende Mengen (in %) an 4', 5'- u. 8'-Nitroderiv. wurden erhalten: *Phthalo- $\alpha$ -naphthylimid*, 5, 28, 60; *3-Nitroderiv.*, 5, 11, 58; *4-Nitroderiv.*, 7, 12, 63; *4-Chlorderiv.*, 5, 11, 61; *3,4-Dichlorderiv.*, 8, 18, 50; *3,6-Dichlorderiv.*, 10, 15, 68; *Tetrachlorderiv.*, 23, —, 53; *Succino- $\alpha$ -naphthylimid*, 22, 20, 34. Ferner wurde die Nitrierung von *N-Diacetyl-, N-Dibenzoyl-* u. *N-Di-m-nitrobenzolsulfonyl- $\alpha$ -naphthylamin* untersucht, da zu erwarten war, daß sie ähnlich wie beim *Phthalonaphthylimid* verläuft. Die Diacetylverb. scheint bei der Nitrierung Hydrolyse zu erleiden u. die Nitrierungsprod. der beiden anderen Verb. konnten nicht hydrolysiert werden. Aus dem Nitrierungsprod. von *Phthalo- $\beta$ -naphthylimid* konnten nach der Hydrolyse nur 5- u. 8-Nitro- *$\beta$ -naphthylamin* isoliert werden. Diese Darst.-Meth. dieser Verb. scheint bequemer zu sein als die von FRIEDLÄNDER u. SZYMANSKI (Ber. dtsh. chem. Ges. 25 [1892]. 2077). Die Flüchtigkeit in überhitztem Dampf (0,75 g pro Liter Destillat), die gute Löslichkeit in nichtdissoziierenden Lösungsmitteln u. der niedrige F. von *8-Nitro-1-naphthylamin* sprechen für das Vorliegen eines inneren Komplexes II mit einem stabilen 5-Ring. Das m-Nitrobenzolsulfonylderiv. von *8-Nitro- $\alpha$ -naphthylamin* ist in wss. Sodalsg. lösl., das der 5-Nitroverb. aber unlösl.; hierin äußert sich der sehr kräftige elektronenanziehende Effekt der benachbarten peri-NO<sub>2</sub>-Gruppe. Verss., *Malein- $\alpha$ -naphthylimid* herzustellen, ergaben Substanzen von undefiniertem F., die sich wahrscheinlich vom Typus III ableiten; sie lieferten beim Kochen mit alkoh. KOH (8 Stdn.)  $\alpha$ -Naphthylamin zurück.

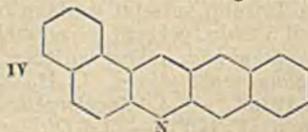
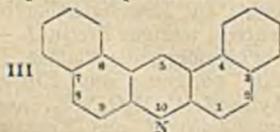


**Versuche.** *Phthalo- $\alpha$ -naphthylimid*, durch langsames Zugeben von  $\alpha$ -Naphthylamin zu einer sd. Lsg. von Phthalsäureanhydrid in Tetrahydronaphthalin; aus Eisessig kleine weiße Prismen, F. 185°. — *3-Nitrophthalo- $\alpha$ -naphthylimid*, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 3-Nitrophthalsäure wurde durch Kochen mit Tetralin in das Anhydrid verwandelt, mit  $\alpha$ -Naphthylamin in Tetralin versetzt u. dann 5 Min. gekocht; aus Eisessig hellgelbe Platten, F. 225°; wird 3 Stdn. gekocht, so entsteht ein schwarzes, teeriges Produkt. — *4-Nitrophthalo- $\alpha$ -naphthylimid*, analog vorigem; aus Eisessig citronengelbe Platten, F. 212°. — *3-Chlorphthalo- $\alpha$ -naphthylimid*, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, analog vorigem; aus Eisessig kleine Nadeln, F. 191,5°. — *3,4-Dichlorphthalo- $\alpha$ -naphthylimid*, C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>, aus Eisessig kleine Nadeln, F. 170°. — *3,6-Dichlorphthalo- $\alpha$ -naphthylimid*, aus Eisessig Platten,

F. 217°. — *Tetrachlorphthalo- $\alpha$ -naphthylimid*, C<sub>18</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>4</sub>, aus Eisessig kleine Krystalle, F. 244°. — *Succino- $\alpha$ -naphthylimid*, beim Kochen von Bernsteinsäure mit  $\alpha$ -Naphthylamin in Tetralin (2 Stdn.). Krystalle aus Eisessig, F. 153°. — *Phthalo- $\beta$ -naphthylimid*, analog der  $\alpha$ -Verb.; aus Eisessig Nadeln, F. 218°. — *N-Dibenzoyl- $\alpha$ -naphthylamin*, C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, durch Kochen von  $\alpha$ -Naphthylamin in Benzoylchlorid; aus Eisessig große, hellgelbe Platten, F. 198°; wird durch Kochen mit alkoh. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> quantitativ zu  $\alpha$ -Naphthylamin hydrolysiert u. liefert beim Erhitzen mit konz. wss. NH<sub>3</sub> auf 150° *Benzoyl- $\alpha$ -naphthylamin*. — *N-Di-m-nitrobenzolsulfonyl- $\alpha$ -naphthylamin*, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthylamin, m-Nitrobenzolsulfonylchlorid u. W. auf 90° unter allmählicher Zugabe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; aus Eisessig Nadeln, F. 252°; nebenher entsteht *N-m-Nitrobenzolsulfonyl- $\alpha$ -naphthylamin* (aus Eisessig oder A. Platten, F. 165°), dessen Na-Salz beim Kochen mit m-Nitrobenzolsulfonylchlorid ebenfalls die Disulfonylverb. gab. — *Malein- $\alpha$ -naphthylamidsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, aus  $\alpha$ -Naphthylamin u. Maleinsäureanhydrid in Chlf.; aus A. kleine gelbe Nadeln, F. 150°. — Das bei der Nitrierung des Phthalo- $\alpha$ -naphthylimids mit HNO<sub>3</sub> erhaltene Gemisch der 4', 5'- u. 8'-Nitroderiv. lieferte bei der Hydrolyse mit wss. NH<sub>3</sub> ein Gemisch von 4-, 5- u. 8-Nitro-1-naphthylamin, das als Hydrochloridgemisch zunächst mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 95° (wobei das 8-Nitroderiv. in Lsg. geht) u. dann mit verd. HCl bei 95° extrahiert wurde (wobei das 5-Nitroderiv. in Lsg. geht); der Rückstand besteht aus 4-Nitro-1-naphthylamin. — *8-Nitro-1-naphthylamin*, aus Lg. große rote Platten, F. 96—97°; *Pikrat*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus A. gelbe Prismen, F. 139—141°; *Benzoylderiv.*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Eisessig Nadeln, F. 181°; *m-Nitrobenzolsulfonylderiv.*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, aus A. Nadeln, F. 200°, bildet ein Na-Salz, F. 265°, dessen Hydrat (orange Nadeln) bei 190—200° (unter W.-Verlust) schm.; *Di-m-nitrobenzolsulfonylderiv.*, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus vorigem beim Lösen in wss. Sodalsg. bei 70—80° u. Behandeln mit m-Nitrobenzolsulfonylchlorid, aus Eisessig Platten, F. 198—199°. — *Malein-8-nitro- $\alpha$ -naphthylamidsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus Maleinsäureanhydrid u. 8-Nitro-1-naphthylamin in Chlf.; aus A. hellgelbe Prismen, F. 198° (Zers.). — *5-Nitro-2-naphthylamin*, aus Lg. lange, carmoisinrote Nadeln, F. 145—146°; *Pikrat*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe, haarartige Nadeln, F. 208° (Zers.). — *N-Diacetyl- $\alpha$ -naphthylamin* lieferte bei der Nitrierung ein Prod., das nur noch eine Acetylgruppe enthält; Hydrolyse gab 2- u. 4-Nitro-1-naphthylamin. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1844—48. Dez. Huddersfield, Technical College.)

CORTE.

Donald H. Hey und E. R. Buckley Jackson, *Die Kernalkylierung aromatischer Basen*. III. *Die Einwirkung von Methylalkohol auf die Hydrochloride des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamins*. (II. vgl. C. 1934. II. 937.) Bei der Einw. von Me. [= Methanol] auf  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthylamin (I u. II) sind bisher nur die N,N-Dimethylderiv. erhalten worden. Wahrscheinlich wurde die zur Überführung von CH<sub>3</sub> in den Kern nötige Temp. bei den Vers. früherer Autoren nicht erreicht. Vff. erhielten bei der Einw. von 3 Mol Me. auf salzsaures I bei 240—250° überwiegend  $\alpha$ -Naphthol u. teerige Prodd.; bei 220° entsteht auch Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin. Bei Anwendung von 4 Mol Me. geht die Teerbldg. zurück, u. man erhält  $\alpha$ -Naphthol u. geringere Mengen 2-Methyl-1-naphthol, Methyl- $\alpha$ -naphthylamin u.  $\alpha$ -Methoxynaphthalin. Die Kernalkylierung erfolgt anscheinend nur in beschränktem Umfang; sie tritt bei II viel leichter ein. Salzsaures II liefert mit 3 Mol Me. bei 200—220° Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin, Di- $\beta$ -naphthylamin,  $\beta$ -Naphthol,  $\beta$ -Methoxynaphthalin u. Basen der Dibenzacridinreihe, mit 4 Mol Me. bei 240—250° 1-Methyl-2-naphthol, CH<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub> u. geringere Mengen der übrigen oben genannten Produkte. Das Hauptprod. der Kernalkylierung ist nicht ein Amin, sondern ein Phenol. Aus den Dibenzacridinbasen wurden die Verb. III (Hauptbestandteil) u. IV isoliert. Die überwiegende Bldg. von III u. das Fehlen von 2,3,7,8-Dibenzacridin steht im Einklang mit Literaturangaben, wonach die  $\beta$ -Stellungen des Naphthalins sich schwerer an Ringschlüssen beteiligen als die  $\alpha$ -Stellungen. Hiermit stimmt auch überein, daß bei der Einw. von Me. auf I kein Dibenzacridin gebildet wird; es wäre nur die Bldg. von 1,2,8,9-Dibenzacridin möglich, das eine C-Brücke zwischen 2  $\beta$ -Stellungen enthält. — Die Naphtholmethyläther entstehen vermutlich durch direkte Methylierung der Naphthole, deren Bldg. bei der bekannten Beweglichkeit des NH<sub>2</sub>

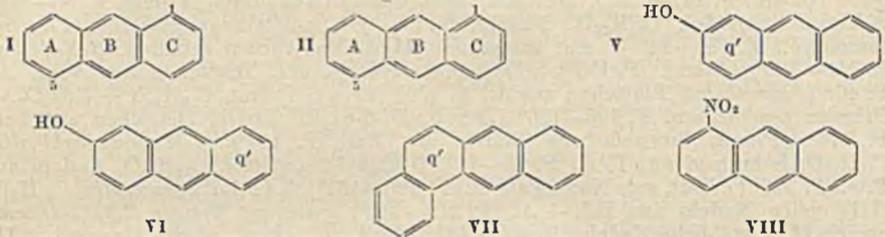


in I u. II zu erwarten ist. Eine Bldg. der Methylnaphthole durch Umlagerung der Naphtholmethyläther erscheint ausgeschlossen. — I liefert mehr Naphthol als II. Die Annahme, daß die Naphtholbildung auf Hydrolyse von Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin zurückzuführen sei, wurde indessen nicht bestätigt. Beim Erhitzen von salzsaurem Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin mit  $1\frac{1}{2}$  Mol Me. entstand hauptsächlich  $\alpha$ -Naphthol u. Methyl- $\alpha$ -naphthylamin. — Einzelheiten der Verss. s. Original. Aus salzsaurem I u. Me. wurden erhalten:  $\alpha$ -Naphthol, F. 93—94° (Pikrat, F. 191°), Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin (Pikrat, gelbe Nadeln, F. 142—143°), Methyl- $\alpha$ -naphthylamin (Acetylverb., Nadeln, F. 96—97°), 2-Methyl-1-naphthol, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O, Nadeln, F. 62—63°,  $\alpha$ -Methoxynaphthalin (Trinitrobenzolverb., F. 139—140°). Aus salzsaurem II u. Me wurden erhalten:  $\beta$ -Naphthol, F. 119—120° (Pikrat, F. 155°), Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin, Blättchen aus verd. A., F. 46° (Jodmethylat, Blättchen aus A., F. 190° [Zers.]; Pikrat, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Prismen aus Aceton, F. 195—196° [Zers.]), Di- $\beta$ -naphthylamin, Blättchen aus Bzl., F. 170° (Pikrat, bronzefarbene Nadeln aus Bzl., F. 164°),  $\beta$ -Methoxynaphthalin, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O, Schuppen aus PAe., F. 73—74°, 1-Methyl-2-naphthol, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O, Nadeln aus PAe., F. 110° (Pikrat, rote Nadeln aus A., F. 160—161°), 3,4,6,7-Dibenzacridin, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N (III), gelbe Nadeln aus Bzl. + A., F. 213—214°, geringere Mengen 2,3,6,7-Dibenzacridin (IV), gelbliche Nadeln, F. 206—207°. In A. u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fluoresciert III blaurot u. blaugrün, IV blaurot u. gelbgrün. (J. chem. Soc. [London] 1936. 1783 bis 1788. Dez. Manchester, Univ.) OSTERTAG.

Jan Pajak, Über das Verhalten von 1-Hydroxylaminonaphthalin gegenüber Schwefelsäure und Salzsäure. Durch 15 Min. langes Kochen von C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-NH<sub>2</sub>OH, dargestellt aus  $\alpha$ -Nitronaphthalin nach WILLSTÄTTER u. KUBLI (Ber. dtsh. chem. Ges. 41 [1908]. 1936) in alkoh. Lsg., mit 20%/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildete sich vorwiegend 1,4-Dioxy-naphthalin, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, F. 192° aus Wasser. Diacetylverb., C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, F. 128—129° aus Alkohol. Als Nebenprod. entstand bei der genannten Rk. 1-Amino-4-oxynaphthalin, isoliert als Hydrochlorid (F. 280°). In konz. HCl verwandelte sich die alkoh. Lsg. des C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-NH<sub>2</sub>OH in 1-Amino-4-chlornaphthalin, F. des Hydrochlorids 271°. Diacetylverb., F. 135°. (Roczniki Chem. 16. 551—59. 1936. Dublany bei Lemberg [Lwów], Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

Louis F. Fieser und Warren C. Lothrop, Die Struktur von Anthracen. Um zu entscheiden, ob Anthracen die Struktur I oder II besitzt, haben Vff. 1,5-Dimethyl-2,6-dioxyanthracen (III) u. 1,5-Diallyl-2,6-dioxyanthracen (IV) synthetisiert u. geprüft, ob diese Verbb. mit diazotierten Aminen (Sulfanilsäure, p-Nitroanilin) kuppeln. Leiten sich diese Verbb. von I ab, so kann keine Rk. eintreten, da die beiden n. o-Stellungen durch Alkylgruppen blockiert sind. Können aber die Verbb. in annehmbarem Ausmaß in einer Form bestehen, die sich von II ableitet, so müßte am C<sub>3</sub> Kupplung eintreten, da dieses C-Atom mit dem die OH-Gruppe tragenden C-Atom durch eine enol. Doppelbindung verknüpft ist. Da in keinem Falle eine Rk. beobachtet wurde, so folgt daraus, daß III u. IV sich von I ableiten u. daß eine Tautomerisation zu einer sich von II ableitenden Form (eine Möglichkeit, die durch die Verss. von FRIES, WALTER u. SCHILLING, C. 1935. II. 220 nicht ausgeschlossen wird) höchstens in ganz untergeordnetem Maße eintreten kann. Die Bindungsstruktur scheint unbeweglich zu sein u. die Doppelbindungen im Ring C können nicht wie in einem isolierten Benzolring frei oszillieren. Die Tatsache, daß von asymm. Anthracenderiv., wie z. B. 2-Oxyanthrachinon, nur eine Form existiert, während nach I 2 Isomere (V u. VI) zu erwarten wären, erklären Vff. dadurch, daß sie diese beiden Formen als Tautomere auffassen u. auf sie, die beide ein chinoides Syst. enthalten, die Gesetzmäßigkeiten anwenden, die die Gleichgewichte in tautomeren Systemen von Chinonen beherrschen. Da eine OH-Gruppe das Oxydo-Red.-Potential u. somit die freie Energie der Red. erniedrigt, so sollte die oxychinoide Gruppierung q von V größere thermodynam. Stabilität besitzen als der chinoide Kern q' von VI. Daher stellt V das vorherrschende Tautomere in Lsg. u. wahrscheinlich die Struktur der festen Verb. dar. Das weniger stabile Tautomere VI ist zweifellos existenzfähig, doch sollte die Isolierung noch größere Schwierigkeiten bereiten als die des bisher noch unbekannteren Tautomeren vom 2-Oxy-1,4-naphthochinon. Die Vorstellung von einer Oscillation im Zentralkern (vgl. FRIES, l. c.) liefert nur einen Mechanismus für das dynam. Gleichgewicht zwischen den Tautomeren. Da Alkylgruppen Chinonpotentiale in der gleichen Richtung, aber nur halb so stark wie OH-Gruppen beeinflussen, so sind die weniger stabilen Formen von I- u. 2-Alkylanthracenen in den Gleichgewichtsmischungen wahrscheinlich in etwas größerer Menge vorhanden. Da andererseits der Einfl. der NH<sub>2</sub>-Gruppe größer ist als der der OH-Gruppe, so muß das  $\beta$ -Aminoanthracen sehr weit-

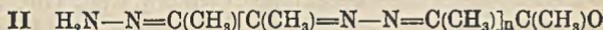
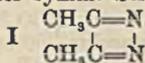
gehend in der aminochinoiden Form (entsprechend V) existieren, wodurch auch die Eig. dieser Verb. erklärt werden. Da die Red.-Energie von  $\beta$ -Naphthochinon kleiner ist als die von o-Benzochinon, so muß 1,2-Benzanthracen die naphthochinoide Struktur VII besitzen. Von ungesätt. Gruppen u. in geringerem Ausmaß von Halogenatomen ist zu erwarten, daß sie das Gleichgewicht nach der anderen Seite verschieben, so daß wahrscheinlich die stabile Form von 1-Nitroanthracen die Struktur VIII besitzt. Die gesteigerte Reaktivität der linearen Benzologen des Anthracens erklärt sich durch die Anwesenheit mehrerer chinoider Ringe in diesen KW-stoffen.



Versuche. 2-Methyl-3-oxybenzoesäure, durch Erhitzen von techn. 2-naphthylamin-4,8-disulfonsaurem Na mit 4 Teilen 50<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. NaOH-Lsg. auf 250—275<sup>o</sup> (11 Stdn.) im Autoklaven, F. 141—142<sup>o</sup>. Diese Säure konnte entgegen den Angaben im D. R. P. 87 620 (1894) nicht mit Hilfe von ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + B(OH)<sub>3</sub> oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu einem Anthrachinon kondensiert werden. Bei der Behandlung mit SOCl<sub>2</sub> lieferte die Säure eine Verb., die die Eig. einer Estersäure, CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)COOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)COOH, besaß. (aus verd. A. feine Nadeln, F. 211<sup>o</sup>). — 2-Methyl-3-methoxybenzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, aus der Oxyssäure bei Behandlung mit Dimethylsulfat in w. alkal. Lsg. u. anschließender alkal. Hydrolyse; aus verd. A., Platten, F. 145—146<sup>o</sup>. — 1,5-Dimethyl-2,6-dimethoxyanthrachinon, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, aus vorigem beim Behandeln mit SOCl<sub>2</sub> u. anschließendem Kochen des entstandenen Säurechlorids (aus CS<sub>2</sub>, Nadeln, F. 40<sup>o</sup>) mit AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub>-Lsg. (2 Stdn.). Das Rk.-Prod. wurde zunächst mit W. u. dann mit verd. Alkali extrahiert u. der Rückstand aus Eisessig umkryst.; hellgelbe Nadeln, F. ca. 305<sup>o</sup> (Zers.). Der wss. Extrakt enthielt ein Gemisch von 2-Methyl-3-oxybenzoesäure u. deren Methyläther, während der alkal. Extrakt beim Ansäuern 1,5-Dimethyl-2,6-dioxyanthrachinon, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, lieferte; aus Eisessig oder Nitrobenzol dicke gelbe Nadeln, die sich bei ca. 330<sup>o</sup> zers.; Diacetat, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, aus Eisessig, schlanke, hellgelbe Nadeln, F. 253<sup>o</sup>. — 1,5-Dimethyl-2,6-dimethoxyanthracen, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>; die vorige Verb. wurde mit SnCl<sub>2</sub> u. konz. HCl in Eisessig 30 Min. gekocht, wobei gelbgrüne Krystalle entstanden. Obwohl diese Red.-Meth. gewöhnlich zur Bldg. von Anthronen führt, spricht die Zus. dieser Verb. mehr für die Formel eines Oxyanthrons (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus Essigsäure, hellgelbe Nadeln, die sich bei ca. 295<sup>o</sup> zers.). Das noch feuchte Prod. wurde 5 Stdn. mit amalgamiertem Al u. wss.-alkoh. NH<sub>3</sub>-Lsg. gekocht, u. das Rk.-Prod. mit Säure u. dann mit A. digeriert. Der Rückstand lieferte aus Eisessig grünlichgelbe Platten, F. 250<sup>o</sup> (Zers.); die Lsgg. fluorescieren blau. — 1,5-Dimethyl-2,6-dioxyanthracen, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus vorigem beim Kochen mit HBr in Eisessig; aus Eisessig, hellgelbe Platten, die sich bei ca. 340<sup>o</sup> zers.; Diacetat, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, aus Eisessig, nahezu farblose Blättchen, F. 266<sup>o</sup> (Zers.). — Anthraflavinsäurediallyläther, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, aus Anthraflavinsäure beim Kochen, mit Allylbromid u. wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Aceton (60 Stdn.); aus Eisessig lange, glänzendgelbe Nadeln, F. 149<sup>o</sup>. Der Äther wird bei Temp. oberhalb 230—240<sup>o</sup> weitgehend zers. u. bei niederen Temp. wurden keine Anzeichen für eine Umlagerung beobachtet. — 2,6-Dioxyanthracendiallyläther, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus vorigem beim Behandeln mit SnCl<sub>2</sub> in der oben beschriebenen Weise, wobei ein unbeständiges öliges, anthronartiges Prod. entstand, das sofort mit Al-Amalgam u. alkoh. NH<sub>3</sub> weiter red. wurde; aus Eisessig hellgelbe Platten, F. 201<sup>o</sup>. — 1,5-Diallyl-2,6-dioxyanthracendiacetat, C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, aus vorigem beim Erhitzen mit Diäthylanilin u. Essigsäureanhydrid unter N<sub>2</sub> auf 160—180<sup>o</sup> (1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn.); aus Essigsäure, schwach braungelbe Platten, F. 179<sup>o</sup>. Das Diacetat wird durch alkoh. Alkali leicht hydrolysiert u. bildet in Abwesenheit von O<sub>2</sub> eine hellrotbraune Lsg. mit grüner Fluorescenz, die beim vorsichtigen Ansäuern ein schwer zu behandelndes, öliges Prod. gab; die freie Dioxyverb. wurde nicht isoliert. Vers., 2,6-Dioxyanthracendiallyläther durch Erhitzen für sich allein oder in Diäthylanilinsg. umzulagern, gaben nur sehr wenig versprechende Produkte. (J. Amer. chem. Soc. 58. 749—53. 6/5. 1936. Cambridge, Massachusetts, Harvard Univ.) CORTE.

**Antoine Willemart**, *Untersuchungen über die dissoziierbaren Anthracenoxyde: Photooxyde des meso-Di- $\alpha$ -naphthylanthracens und meso-Di- $\beta$ -naphthylanthracens*. Kurzes Ref. nach C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. vgl. C. 1936. I. 2935. Nachzutragen ist: *9,10-Di- $\alpha$ -naphthyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen*. 32 g  $\alpha$ -Bromnaphthalin, 4 g Mg u. 75 ccm Ä. umsetzen, nach fast beendeter Rk. 25 ccm Toluol u. 8 g Anthrachinon zugeben, Ä. abdest., durch 100 ccm Toluol ersetzen, 4 Stdn. auf ca. 110° erhitzen, mit Eis u. NH<sub>4</sub>Cl zers., Prod. mit Ä. waschen, mit Essigester erschöpfend ausziehen, vereinigte Lsgg. einengen. Aus Toluol Rhomben, F. (bloc) gegen 385°. — *9,10-Di- $\alpha$ -naphthylanthracen*. 3 g des vorigen, 2,4 g KJ u. 0,7 g Na-Hypophosphit in 30 ccm Eisessig 15 Min. kochen, mit W. fällen. Aus Toluol hellgelbe Kryställchen, F. (bloc) gegen 430°. Lsgg. fluorescieren violett. — *Photooxyd*, C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. 0,3 g des vorigen in 1500 ccm CS<sub>2</sub> lösen, an der Sonne belichten, bis eine Probe in Bzl. nicht mehr fluoresciert, Filtrat im Vakuum verdampfen, wiederholt aus Bzl. ohne Erwärmen umlösen. Farblose Nadeln, kein F. wegen Zerfalls. — Die therm. Zers. des Photooxyds ergab einen Rückstand von fast reinem 9,10-Di- $\alpha$ -naphthylanthracen, Bzl. (2 Moll. Krystallbz. auf 1 Mol. C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>) u. 89% der berechneten Menge O. Die frühere Angabe (70%) bezog sich auf unreinigtes Photooxyd. —  *$\beta$ -Bromnaphthalin*. 28 g  $\beta$ -Naphthylamin mit 120 ccm HBr (D. 1,48) u. 400 ccm W. bis zur Lsg. erhitzen, auf 10° abkühlen, mit 16 g NaNO<sub>2</sub> diazotieren, Gemisch von 60 g Cu-Pulver, 72 g KBr, 200 ccm W. u. 20 ccm HBr (D. 1,48) (auf 80° erwärmen u. auf 10° kühlen) zugeben, schnell auf 60 bis 70° erwärmen, nach erfolgter Zers. mit Dampf destillieren. Aus A. Plättchen, F. 55 bis 56°. — *9,10-Di- $\beta$ -naphthyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen*, C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Analog dem  $\alpha$ -Isomeren. Aus Essigester Krystalle, F (bloc) gegen 367°. — *9,10-Di- $\beta$ -naphthylanthracen*, C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>. Wie oben. Aus Xylol gelbliche Rhomben, F. (bloc) gegen 379°. Lsgg. fluorescieren violett. — *Photooxyd*, C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Wie oben. Farblose Nadeln. Therm. Zers. ergab fast reinen KW-stoff u. 94% O, kein Krystallbenzol. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 357—63. Febr. 1937. Paris, Coll. de France.) LINDENBAUM.

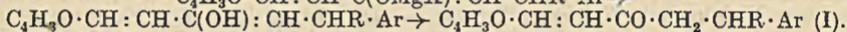
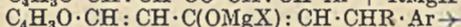
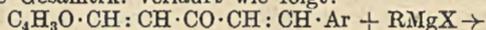
**B. G. Zimmerman** und **H. L. Lochte**, *Polyazine*. I. *Die Struktur des Dimethylazithans von Curtius und Thun*. CURTIUS u. THUN (J. prakt. Chem. [2] 44 [1891]. 175) erhielten bei der Umsetzung äquimol. Mengen Diacetyl u. Hydrazinhydrat eine Verb., der sie die Konst. I zuerteilten. Die geringe Löslichkeit u. der hohe F. dieser Verb. machen diese Formel sehr unwahrscheinlich, u. deuten darauf hin, daß diese Verb. als ein Polyazin aufzufassen ist. Nähere Unters. ergab, daß die Verb. ein asymm. Polyazin vom Typus II ist. Ebullioskop. Mol.-Gew.-Bestimmungen in Bzl. an der frisch hergestellten u. umkryst. Verb. gaben ein scheinbares Mol.-Gew. von 300—400, doch haben diese Werte geringe Bedeutung, da das scheinbare Mol.-Gew. mit der Konz. schnell zunimmt. Da die Löslichkeit des Polyazins mit dem Alter u. bei wiederholtem Umkryst. schnell abnimmt, so war eine Mol.-Gew.-Best. an derart gealterten Proben nicht möglich. Analysen von frisch hergestelltem u. umkryst. Material ergeben eindeutig die asymm. Struktur II u. sprechen für einen Wert von 6—10 für n. Proben, die durch wiederholtes Umkryst. oder durch andere Behandlung unlösl. geworden waren, zers. sich beim Erhitzen auf 300°, ohne zu schmelzen. Die Analyse derartiger Proben ergibt einen viel höheren Wert für n u. läßt keine Unterscheidung zwischen einer asymm. oder symm. Struktur zu.



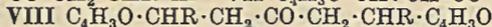
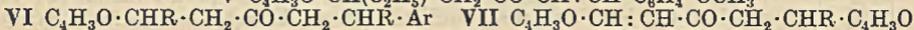
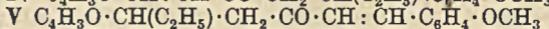
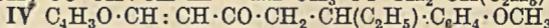
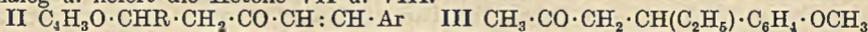
**Versuche**. *Diacetylmonohydraton* wurde nach DIELS u. PFLAUMER (Ber. dtsch. chem. Ges. 48 [1915]. 223) dargestellt; F. 67,5° (korr.); nach 9-monatigem Aufbewahren im Exsiccator hatte sich die weiße, kristalline Verb. in ein gelbes, mikrokristallines Pulver verwandelt, daß sich beim Erhitzen auf 250° langsam, ohne zu schm., zersetzte. *Monoacetylderiv.*, F. 163,4° (korr.); wird in heißer, alkal. Lsg. schnell unter Bldg. des gelben Polyazins hydrolysiert. *Diacetyldihydraton*, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, beim Kochen von Diacetyl mit Hydrazinhydrat u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in wss. Lsg. (5 Stdn.), F. 157,8°; nebenher entsteht das Polyazin, das auch durch Behandeln des Monohydratons mit wss. HCl bzw. alkoh. Pikrinsäure, sowie durch Erhitzen des Dihydratons mit Diacetyl in alkoh. Lsg. erhalten wurde. Beim Erhitzen des Polyazins mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. entstanden innerhalb 7 Tagen 20% Diacetyldihydraton. Bzgl. weiterer Einzelheiten vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 58. 948—49. 5/6. 1936. Austin, Tex., Univ.) CORTE.

**Nicolas Maxim** und **Magdalena Popescu**, *Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf die Furanketone mit zwei konjugierten Doppelbindungen*.

In früheren Unterss. (C. 1933. I. 1779 u. früher) ist gezeigt worden, daß ungesätt. Furanketone vom Typus  $C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R$  mit  $R'MgX$ -Verbb. im Sinne der THIELESchen Theorie reagieren, d. h. unter Bldg. der gesätt. Ketone  $C_4H_3O \cdot CHR' \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ . Vff. haben nunmehr einige *Furfurylidenarylidenacetone* u. das *Difurfurylidenacetone* (diese vgl. C. 1935. II. 218), in welchen die CO-Funktion mit 2 Doppelbindungen konjugiert ist, in der gleichen Richtung untersucht. Diese Ketone reagieren leicht mit  $R'MgX$ -Verbb., u. zwar nimmt nur eine der beiden Doppelbindungen an der Rk. teil. Dies ist ohne weiteres verständlich, wenn die Rk. wieder im Sinne der THIELESchen Theorie verläuft. Bei den Furfurylidenarylidenacetonen addiert sich das  $R'MgX$  an die Enden der aus dem CO u. der dem Aryl benachbarten Doppelbindung gebildeten Konjugation, u. die Gesamtrk. verläuft wie folgt:



Wäre die dem Furankern benachbarte Doppelbindung an der Rk. beteiligt, so würde man ungesätt. Ketone von der Struktur II erhalten. Die Entscheidung zugunsten von I konnte auf synthet. Wege einwandfrei getroffen werden. Durch Einw. von  $C_2H_5MgBr$  auf Anisylidenacetone wurde das gesätt. Keton III dargestellt, u. dieses wurde mit Furfuröl zum ungesätt. Keton IV kondensiert, welches sich als ident. erwies mit dem Rk.-Prod. aus Furfurylidenanisylidenacetone u.  $C_2H_5MgJ$ . Zur Sicherheit wurde auch das Keton V synthetisiert, indem man das früher (C. 1931. II. 2154) beschriebene 4-Furylhexanon-(2),  $C_4H_3O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , mit Anisaldehyd kondensierte. IV u. V erwiesen sich als völlig verschieden. — Die  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Ketone I reagieren mit einem 2. Mol.  $R'MgX$  im Sinne der THIELESchen Theorie unter Bldg. der  $\beta, \beta'$ -disubstituierten gesätt. Ketone VI. — Difurfurylidenacetone verhält sich ganz analog u. liefert die Ketone VII u. VIII.



Versuche. *1,5-Difurfurylhepten-(1)-on-(3)* (VII,  $R = C_2H_5$ ),  $C_{15}H_{16}O_3$ . Äther. Lsg. von 1 Mol. Difurfurylidenacetone in äther.  $C_2H_5MgJ$ -Lsg. (2,5 Moll.) eintragen, 4 Stdn. kochen, nach Stehen mit Essigsäure zers. usw.  $Kp_{20}$  199°. *Semicarbazone*,  $C_{16}H_{19}O_3N_3$ , F. 76°. — *1,5-Difurylocten-(1)-on-(3)* ( $R = C_3H_7$ ),  $C_{16}H_{18}O_3$ . Mit  $C_3H_7MgBr$ .  $Kp_{10}$  200°, erstarrend, F. 31° (Hg-Bad). *Oxim*,  $C_{16}H_{19}O_3N_3$ , aus Eisessig gelbe Krystalle. F. 90°. — *1,5-Difuryl-5-phenylpenten-(1)-on-(3)* ( $R = C_6H_5$ ),  $C_{15}H_{16}O_3$ . Mit  $C_6H_5MgBr$ .  $Kp_{16}$  220—240°, erstarrend, aus A., F. 102°. — *1,5-Difuryl-7-methylocten-(1)-on-(3)* ( $R = iso-C_4H_9$ ),  $C_{17}H_{20}O_3$ . Mit  $iso-C_4H_9MgCl$ .  $Kp_{15}$  205°. *Semicarbazone*,  $C_{18}H_{23}O_3N_3$ , F. 65°. — *1-Furyl-5-phenylocten-(1)-on-(3)* (I,  $Ar = C_6H_5$ ,  $R = C_3H_7$ ),  $C_{18}H_{20}O_2$ . Aus Furfurylidenbenzylidenacetone u.  $C_3H_7MgBr$ .  $Kp_{18}$  219°, erstarrend, gelb, F. 33° (Hg-Bad). *Semicarbazone*,  $C_{19}H_{23}O_3N_3$ , F. 42°. — *1-Furyl-5-[p-methoxyphenyl]-hepten-(1)-on-(3)* (IV),  $C_{18}H_{20}O_3$ . Aus Furfurylidenanisylidenacetone u.  $C_3H_5MgJ$ .  $Kp_{22}$  241°, erstarrend, aus A. Krystalle, F. 55° (Hg-Bad). *Semicarbazone*,  $C_{19}H_{23}O_3N_3$ , F. 66°. — *4-[p-Methoxyphenyl]-hexanon-(2)* (III),  $C_{13}H_{18}O_2$ ,  $Kp_{21}$  170°. *Semicarbazone*,  $C_{14}H_{21}O_2N_3$ , aus A. Krystalle, F. 144°. — *Synthet.* IV,  $C_{18}H_{20}O_3$ . 10 g III u. 6 g Furfuröl in 300 ccm A. lösen, 30 g 10%ig. NaOH eintropfen, nach einigen Tagen ausgeschiedenes Prod. mit W. u. A. waschen.  $Kp_{15}$  230°, erstarrend, aus A. Krystalle, F. 55° (Hg-Bad). — *1-[p-Methoxyphenyl]-5-furylhepten-(1)-on-(3)* (V),  $C_{18}H_{20}O_3$ . Aus 4-Furylhexanon-(2) u. Anisaldehyd wie vorstehend.  $Kp_{33}$  265°, gelbes Öl. *Semicarbazone*,  $C_{19}H_{23}O_3N_3$ , aus A. Nadeln, F. 188°. — *1-Furyl-5-[p-methoxyphenyl]-octen-(1)-on-(3)* (nach I,  $R = C_3H_7$ ),  $C_{19}H_{22}O_3$ . Analog IV mit  $C_3H_7MgBr$ .  $Kp_{13}$  232°, gelbliches Öl. *Semicarbazone*,  $C_{20}H_{25}O_3N_3$ , F. 68°. — *1-Furyl-5-[p-methoxyphenyl]-7-methylocten-(1)-on-(3)* ( $R = iso-C_4H_9$ ),  $C_{20}H_{24}O_3$ . Mit  $iso-C_4H_9MgCl$ .  $Kp_{13}$  239°. *Semicarbazone*,  $C_{21}H_{27}O_3N_3$ , aus A. Krystalle, F. 163°. — *1-Furyl-5-[p-dimethylaminophenyl]-hepten-(1)-on-(3)* (nach I,  $R = C_2H_5$ ),  $C_{19}H_{23}O_3N$ . Aus Furfuryliden-[p-dimethylaminobenzyliden]-acetone u.  $C_2H_5MgBr$ ; mit 5%ig.  $H_2SO_4$  zers., Prod. teils aus der äther. Lsg., teils aus der wss. Lsg. mit  $NH_4OH$  u. Ä. isolieren.  $Kp_{13}$  253°, rotes Öl. *Semicarbazone*,  $C_{20}H_{26}O_2N_4$ , F. 66°. — *1-Furyl-5-[p-dimethylaminophenyl]-7-methylocten-(1)-on-(3)* ( $R = iso-C_4H_9$ ),  $C_{21}H_{27}O_2N$ . Mit  $iso-C_4H_9MgCl$ .  $Kp_{18}$  266°, rotes Öl, erstarrend, aus PAe. gelbe Nadeln, F. 59°. *Semicarbazone*,  $C_{22}H_{30}O_2N_4$ , aus A. farblose Nadeln, F. 192°. — *1-Furyl-5-[p-di-*

*methylaminophenyl*]-8-methylnonen-(1)-on-(3) (R = iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N. Mit iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>MgBr. Kp.<sub>13</sub> 266°, rotes Öl. *Semicarbazon*, C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 60°. — 4,8-Difurylundecanon-(6) (VIII, R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>. Aus VII (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) u. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr. Kp.<sub>18</sub> 200°, gelbes Öl. — 4-Furyl-8-[*p*-methoxyphenyl]-2,10-dimethylundecanon-(6) (nach VI, R = iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>. Aus 1-Furyl-5-[*p*-methoxyphenyl]-7-methylocten-(1)-on-(3) u. iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgCl. Kp.<sub>17</sub> 242°. (Bull. Soc. chim. France [5] 4. 265—77. Febr. 1937. Bukarest, Univ.)

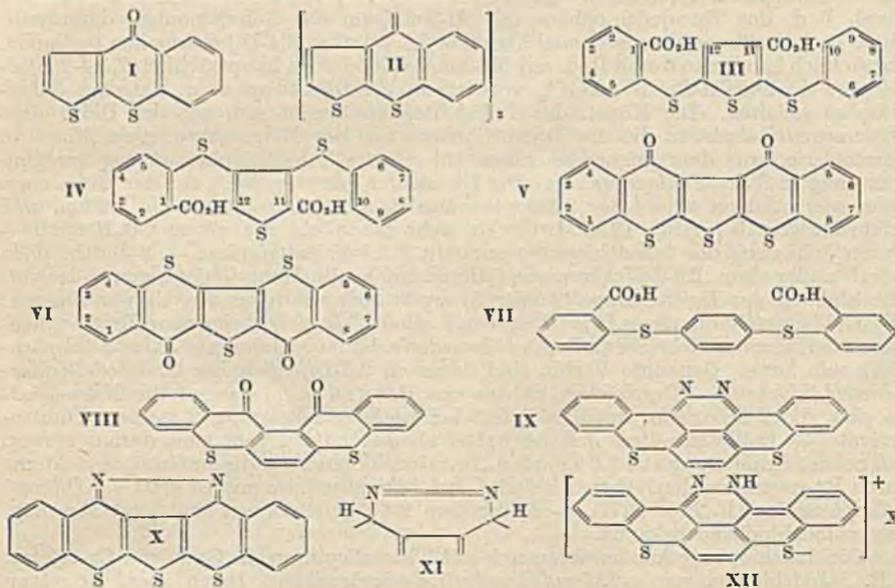
LINDENBAUM.

Wilhelm Steinkopf, Hans Fritz Schmitt und Heinz Fiedler, *Studien in der Thiophenreihe*. XXXIII. Über die Jodderivate des Thiophens und ihre Umsetzung mit Thiosalicylsäure. (XXXII. vgl. C. 1936. I. 4570.) RINKES (C. 1934. II. 605) hat durch Red. des Tetrajodthiophens mit Al-Amalgam das 3-Jodthiophen dargestellt. Diese Red. mußte erfahrungsgemäß über das 2,3,4-Tri- u. 3,4-Dijodthiophen verlaufen. Tatsächlich kann man durch Red. mit Na-Amalgam oder Na hauptsächlich 2,3,4-Trijodthiophen u. mit Al-Grieß + HgCl<sub>2</sub> vorwiegend 3,4-Dijodthiophen u. daneben 3-Jodthiophen erhalten. Die Konst. des Trijodthiophens ergibt sich aus der Bldg. eines [Chlormercuri]-deriv. u. die des Dijodthiophens aus der Bldg. nur eines Mono- u. Dinitroderiv., aus dem grignardierenden Abbau zum 3-Jodthiophen u. aus der Umwandlung in 3-Jod-4-thiophensäure. Die Konst. der letzteren folgt aus der Bldg. eines Dibromderiv., denn eine 4-Jod-2-thiophensäure könnte ein solches nicht bilden, weil erfahrungsgemäß (vgl. C. 1935. I. 63) Br nicht neben ein  $\alpha$ -ständiges CO<sub>2</sub>H tritt. — Durch Jodierung des 3-Jodthiophens entsteht 2,3,5-Trijodthiophen. — 3-Jodthiophen liefert außer dem 2,5-Di-[chlormercuri]-deriv. auch ein Mono-[chlormercuri]-derivat. Die Stellung der HgCl-Gruppe (2 oder 5) ergibt sich aus folgenden Umwandlungen: Mit J-KJ entsteht ein neues Dijodthiophen, u. dieses läßt sich in eine neue Jodthiophensäure überführen, welche ebenfalls ein Dibromderiv. bildet u. daher nur 3-Jod-2-thiophensäure sein kann. Genannte Verb. sind demnach 2,3-Dijodthiophen u. 3-Jod-2-[chlormercuri]-thiophen. — Desgleichen ist das von RINKES (l. c.) dargestellte Nitro-3-jodthiophen die 2-Nitroverb., denn es liefert bei weiterer Nitrierung 2 isomere Dinitroderivate. — Daß  $\beta$ -ständiges J fester haftet als  $\alpha$ -ständiges, geht auch daraus hervor, daß bei der Bromierung von 2,3-Dijod- u. Tetrajodthiophen nur die  $\alpha$ -ständigen J-Atome durch Br ersetzt werden. Ferner liefert 5-Jod-2-thiophensäure mit Br glatt 4,5-Dibrom-2-thiophensäure (F. 226—227°). — Außer dem 2,4-Dijodthiophen sind jetzt alle möglichen Jodthiophene bekannt.

Die Jodthiophene kondensieren sich mit Thiosalicylsäure in Ggw. von Cu-Acetat, z. B. 2-Jodthiophen zur  $\alpha$ -Thienylphenylsulfid-*o*-carbonsäure. Deren Amid ist wegen Schwerlöslichkeit für den Hofmannschen Abbau nicht geeignet. Aber über das Hydrazid wurde ein Azid (nicht rein) erhalten, welches auffallenderweise nicht nur bei der therm. Zers., sondern auch mit sd. W. das Isocyanat lieferte. Dieses ist außerordentlich reaktionsträge u. wird durch W. erst bei ca. 210° zum [*o*-Aminophenyl]-2-thienylsulfid hydrolysiert. Obige Säure läßt sich leicht zu I cyclisieren, welches durch Zn-Staub zu II red. wird. — Die aus 2,5- u. 3,4-Dijodthiophen u. Thiosalicylsäure erhaltenen Säuren III u. IV unterscheiden sich in ihrem Verh. weitgehend. Durch konz. HNO<sub>3</sub> wird III in 11 u. 12 nitriert, u. außerdem werden die beiden Sulfidfunktionen zu Sulfoxydfunktionen oxydiert. Die Stellung der NO<sub>2</sub>-Gruppen folgt daraus, daß die Säure durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht cyclisiert wird. SOCl<sub>2</sub> spaltet den Sulfoxyd-O wieder ab. Im Falle IV dagegen werden durch HNO<sub>3</sub> nur die Sulfidfunktionen oxydiert; Nitrierung tritt nicht ein. Man muß annehmen, daß III zuerst nitriert u. dann oxydiert, dagegen IV zuerst oxydiert wird, so daß wegen Übergangs des S in SO (Substitutent 2. Klasse) die Nitrierung ausbleibt. — Dafür spricht, daß sich bei reinen Substitutionsrkk. in n. Weise die  $\alpha$ -H-Atome in IV als reaktionsfähiger erweisen als die  $\beta$ -H-Atome in III. Mit 2 Moll. PCl<sub>5</sub> liefert III das Dichlorid; mit PCl<sub>5</sub>-Überschuß erfolgt aber kein Ringschluß, sondern Chlorierung in Stellung 11; dieses Chlorderiv. nimmt noch ein NO<sub>2</sub> in Stellung 12 auf. Dagegen liefert IV mit PCl<sub>5</sub>-Überschuß das 11,12-Dichlorderivat. Ferner wird III durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> glatt zu V, dagegen IV viel weniger glatt zu VI cyclisiert, weil teilweise Sulfonierung an den  $\alpha$ -H-Atomen eintritt.

Von Interesse ist das Verh. des V gegen Phenylhydrazin u. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Während n. Thioxanthone (auch I) keine Hydrazone bilden, gibt V mit Phenylhydrazin in heißem Eisessig eine leuchtend blaue Lsg., welche nicht durch W., sondern erst durch NH<sub>4</sub>OH gefällt wird. Die grüne, nach Behandlung mit organ. Lösungsm. braune Base ist das V-Monophenylhydrazon, welches sich in neutralen Mitteln mit gelber, in sauren Mitteln mit grünblauer bis blauer Farbe löst u. mit Säuren Salze im Verhältnis 1:1 Mol.

bildet. Das isomere VI reagiert mit Phenylhydrazin nicht. — Zum Vgl. wurde die Säure VII dargestellt u. zu VIII cyclisiert (die lineare Verb. bildet sich nicht). VIII reagiert, obwohl die Verhältnisse ebenso wie bei V liegen, nicht mit Phenylhydrazin; man muß also annehmen, daß für diese Rk. auch der Thiophenkern erforderlich ist. VIII liefert mit  $N_2H_4$  in Pyridin recht glatt das Azin IX. Dagegen reagiert V mit  $N_2H_4$  komplizierter; es entstehen wenig Azin X, dagegen mehr Dihydroazin, vermutlich XI, u. sehr wenig einer dimol. Verb.  $C_{36}H_{20}N_2S_6$ . IX u. X zeigen, im Gegensatz zu sonstigen Ketazinen, einen ausgesprochen bas. Charakter u. bilden mit Säuren tief gefärbte Salze. Da hierbei auch der Thiochromon-S beteiligt sein dürfte, schreiben Vff. z. B. den Salzen des IX die Formel XII zu.



**Versuche. Tetrajodthiophen.** Analog dem Trijod-2-thiolen (nachst. Ref.) aus 10 g Thiophen, 160 g Mercuriacetat, 200 ccm Eisessig u. 121 g J. Aus Dioxan umgelöst. — **2,3,4-Trijodthiophen**,  $C_4H_3J_3S$ . 1. Zur heißen Lsg. von 20 g des vorigen in 400 ccm Dioxan 80 g 5<sup>o</sup>/ig. Na-Amalgam u. 5 ccm W. gegeben, nach 2-std. Kochen Dioxan abdest. u. mit Dampf destilliert. 2. 24 g des vorigen in sd. Amylalkohol mit 4 g Na red., mit W. verd., Nd. mit Dampf destilliert. Aus A. weiße Nadeln, F. 116°. — **5-[Chlormercuri]-deriv.**,  $C_4ClJ_2SHg$ . In Ä. mit gesätt.  $HgCl_2$  u. 33<sup>o</sup>/ig. Na-Acetatlg. (5 Wochen). Aus Bzl., Zers. 235°. — **5-Nitroderiv.**,  $C_4O_2NJ_3S$ . In Acetanhydrid mit konz.  $HNO_3$ . Aus A. gelbe Nadeln, F. 203—204°. — Gemisch von 20 g Tetrajodthiophen, 100 ccm A., 300 ccm Ä., 7 g Al-Grieß, einigen Tropfen  $HgCl_2$ -Lsg. u. 5 ccm W. bis zur Lsg. des Tetrajodthiophens gekocht, Filtrat mit HCl angesäuert, Ä.-Schicht mit  $SO_2$  gewaschen, Ä.-Rückstand mit Dampf dest., Öl nach Waschen mit KJ-Lsg. fraktioniert. Aus 28 Ansätzen: 48 g **3-Jodthiophen**,  $C_4H_3JS$ , Kp.<sub>12</sub> 68°, F. —13,4°, u. 84 g **3,4-Dijodthiophen**,  $C_4H_2J_2S$ , Kp.<sub>12</sub> 142—143°, F. —10°. — **3-Jod-2-[chlormercuri]-thiophen**,  $C_4H_2ClJSHg$ . Wie oben; Nd. mit Ä. extrahiert. Aus A. Nadeln, F. 138—139°. — **3-Jod-2,5-di-[chlormercuri]-thiophen**,  $C_4HCl_2JSHg_2$ . In Ä. unlösl. Teil. Aus Benzoesäureester amorph, Zers. 245—247°. — **3,3'-Dijod-2,2'-quecksilberdithienyl**,  $C_8H_4J_2S_2Hg$ . Aus vorrigem in Aceton mit Na-Rhodanid; mit W. gefällt. Aus Bzl., F. 165°. — **3,4-Dijod-2-[chlormercuri]-thiophen**,  $C_4HClJ_2SHg$ , nach Ausziehen mit Aceton aus Isoamyläther derbe Nadeln, F. 178—180°. — **3,4-Dijod-2-nitrothiophen**,  $C_4HO_2NJ_2S$ . In Acetanhydrid mit konz.  $HNO_3$  bei nicht über 60°. Aus A. gelbe Nadeln, F. 163 bis 164°. — **3,4-Dijod-2,5-dinitrothiophen**,  $C_4O_4N_2J_2S$ . Aus vorrigem in konz.  $H_2SO_4$  mit konz.  $HNO_3$  unter Kühlung. Aus A. leuchtend rote Nadeln, F. 148—151°. — **3-Jod-4-thiophensäure**,  $C_5H_3O_2JS$ . 3,4-Dijodthiophen +  $C_2H_5Br$  in Ä. grignardiert, unter Eiskühlung  $CO_2$  eingeleitet, mit W. zers., 3-Jodthiophen mit W.-Dampf entfernt, mit HCl fällt. Aus W. gelbliche Nadeln, F. 169—170°. — **2,5-Dibromderiv.**

$C_6HO_2Br_2JS$ . Mit Br-Überschuß ohne Lösungsmittel. Aus verd. Eisessig, F. 182°. — *Dinitro-3-jodthiophene*,  $C_4HO_4N_2JS$ . 2-Nitro-3-jodthiophen (RINKES) in konz.  $H_2SO_4$  suspendiert, unter Kühlung konz.  $HNO_3$  eingetropf, mit W. gefällt. Aus A. gelbe Würfel, F. 187—188°. Durch Verdampfen der Mutterlauge u. Ausziehen mit Bzn. das Isomere, aus wenig A. orangefarbene Würfel, F. 119—120°. — *2,3,5-Trijodthiophen*,  $C_4HJ_3S$ . Aus 3-Jodthiophen in Bzl. mit J u. gelbem  $HgO$ ; mit Ä. extrahiert, mit KJ gewaschen. Aus A., F. 87—88°. — *2,3-Dijodthiophen*,  $C_4H_2J_2S$ . 3-Jod-2-[chlormercuri]thiophen mit J-KJ geschüttelt, schließlich kurz gekocht, mit  $SO_2$  entfärbt, ausgeäthert usw. Kp.<sub>12</sub> 138,5°, F. —10°. — *5-[Chlormercuri]-deriv.*,  $C_4HClJ_2SHg$ , aus A., Zers. 228°. — *5-Nitroderiv.*,  $C_4HO_2NJ_2S$ , aus A. gelbe Nadeln, F. 79—80°. — *3-Jod-2-thiophensäure*,  $C_5H_3O_2JS$ . Aus 2,3-Dijodthiophen wie oben. Aus W. gelbliche Nadelchen, F. 193—195°. — *4,5-Dibromderiv.*,  $C_6HO_2Br_2JS$ . Mit Br-Überschuß ohne Lösungsmittel. Aus verd. Eisessig, dann Toluol weiße Nadeln, F. 267—268°. — *2,3,5-Tribrom-4-jodthiophen*,  $C_4Br_3JS$ . Aus 2,3-Dijodthiophen in  $CS_2$  mit Br-Überschuß über Nacht. Aus A. gelbliche Nadeln, F. 111—112°. — *2,5-Dibrom-3,4-dijodthiophen*. Aus 3,4-Dijod- oder Tetrajodthiophen wie vorstehend. Aus A. Nadeln, F. 141—142° (vgl. XXXII. Mitt.).

*α-Thienylphenylsulfid-o-carbonsäure*,  $C_{11}H_9O_2S_2$ . 6,6 g 2-Jodthiophen, 5 g Thio-salicylsäure, 4,5 g  $K_2CO_3$ , 0,2 g Cu-Acetat u. 17 ccm Amylalkohol im Bad 10—12 Stdn. auf 135—145° erhitzt, Flüchtiges mit Dampf entfernt, Filtrat mit HCl gefällt. Aus Eisessig bräunliche Krystalle, F. 195—197°. — *Amid*,  $C_{11}H_9ONS_2$ . Vorige in Bzl. mit  $SOCl_2$  3 Stdn. gekocht, im Vakuum verdampft, in Bzl. gelöst u. konz.  $NH_4OH$  eingetropf. Aus A. Nadelchen, F. 198—201°. — *Hydrazid*,  $C_{11}H_{10}ON_2S_2$ . Benzol. Säurechloridlg. in eisgekühltes Gemisch von  $N_2H_4$ -Hydrat u. W. (2:1) gerührt, Nd. mit W. u. HCl gewaschen u. wiederholt mit W. ausgekocht. Krystallin, F. 145—147°. — *Sek. Hydrazid*,  $C_{22}H_{16}O_2N_2S_4$ . Gemisch von  $N_2H_4$ -Hydrat u. W. unter kräftigem Schütteln in die benzol. Chloridlg. getropft. Aus Xylol (Kohle), F. 208—211°. — *Azid*,  $C_{11}H_7ON_3S_2$ . Lsg. des Hydrazids in Eisessig u. 10%ig.  $NaNO_2$ -Lsg. gleichzeitig in eisgekühltes u. gerührtes W. getropft, Nd. gewaschen u. über KOH getrocknet. Zers. ab 85°, in der Flamme verpuffend. — *Isocyanat*,  $C_{11}H_7ONS_2$ . Voriges portionsweise in 50 Teile sd. W. eingetragen, Prod. heiß abgesaugt, mit viel W. ausgekocht. F. 184—186°, nicht ganz rein. — [*o-Aminophenyl*]-2-thienylsulfidhydrochlorid,  $C_{10}H_{10}NClS_2$ . Voriges mit W. im Rohr 3 Stdn. auf 200—210° erhitzt, mit Ä. ausgezogen, Lsg. mit Kohle u.  $Na_2SO_4$  behandelt, Filtrat mit HCl-Gas gefällt. Aus Benzoessäureester, evtl. im Hochvakuum sublimiert, Krystalle, F. 194—196°. — *Thiopheno-α,β-thiochromon* (I),  $C_{11}H_6OS_2$ . 1. Obige Säure in konz.  $H_2SO_4$  bei 90—95° gelöst, nach 15 Min. in W. gegossen, getrocknetes Prod. mit Ä. gewaschen. 2. Säure in Bzl. mit  $PCl_5$  einige Stdn. gekocht, filtriert, Rückstand mit Bzl. extrahiert, Lsgg. verdampft, Aus Eisessig, verd. A. oder Bzn. mkr. weiße Nadeln, F. 157—158°. — *Bis-[thiopheno-α,β-thiochromylen]* (II),  $C_{22}H_{12}S_4$ . Durch Erhitzen des I in Eisessig mit Zn-Staub u. etwas konz. HCl bis zur Aufhellung. Aus Benzoessäureester gelb, F. 320—322° (Zers.).

*α,α'-Thienylendi-[phenylsulfid]-1,10-dicarbonensäure* (III),  $C_{18}H_{12}O_4S_3$ . Aus 2,5-Dijodthiophen u. Thio-salicylsäure analog obiger Säure. Nach Extraktion mit Ä. aus Nitrobenzol oder Benzoessäureester mkr. weiße Prismen, Zers. 300—305°. — *Dichlorid*,  $C_{18}H_{10}O_2Cl_2S_3$ . In sd. Bzl. mit 2 Moll.  $PCl_5$ . Aus Bzn. Nadelchen, F. 155,5—157,5°. — *Diamid*,  $C_{18}H_{14}O_2N_2S_3$ . Durch Einleiten von  $NH_3$  in die benzol. Lsg. des vorigen. Aus Benzoessäureester mkr. Prismen, F. 278—279°. — *11,12-Dinitro-α,α'-thienylendi-[phenylsulfid]-1,10-dicarbonensäure*,  $C_{18}H_{10}O_{10}N_2S_3$ . III in konz.  $HNO_3$  eingetragen (40—50°), nach 10 Min. in W. gegossen. Aus Ä. + PAe. fast weißes Pulver, Zers. 217,5°. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  bei ca. 80° weinrot, daraus mit W. unverändert fällbar. — *11,12-Dinitro-α,α'-thienylendi-[phenylsulfid]-1,10-dicarbonamid*,  $C_{18}H_{12}O_6N_4S_3$ . Vorige mit  $SOCl_2$  1 Stde. gekocht, verdampft, mit etwas Ä. gewaschen, in Bzl. gelöst (Kohle) u.  $NH_3$  eingeleitet, Nd. mit heißem W. gewaschen. Aus viel Amylalkohol gelbe Kryställchen, F. 204—205° (Zers.). — *11-Chlor-III*,  $C_{18}H_{11}O_4ClS_3$ . 1 Teil III mit 5 Teilen  $PCl_5$  in Bzl. 7—8 Stdn. gekocht, nach Stehen über Nacht Filtrat mit PAe. gefällt, erhaltenes *Dichlorid*,  $C_{18}H_9O_2Cl_2S_3$ , aus Bzn., F. 154,5—156°, mit 15%ig. NaOH bis zur Lsg. erhitzt, mit W. verd., mit HCl gefällt u. aufgekocht. Aus Benzoessäureester, F. 311° (Zers.). — *12-Nitroderiv.*,  $C_{18}H_{10}O_6NClS_3$ . In konz.  $HNO_3$  eingetragen, in W. gegossen, Nd. mit Ä. dirigiert. Aus Benzoessäuremethylester, Zers. 220—225°. — *α,β,α',β'-Thiophenobis-[thiochromon]* (V),  $C_{18}H_8O_2S_3$ . Aus III mit konz.  $H_2SO_4$  analog I; Rohprod. mit W. ausgekocht u. mit verd.  $NH_4OH$  extrahiert. Aus Benzoessäureester hellgelbe

Kryställchen, F. 273°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. gelb. — *Phenylhydrazon*, C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Lsg. des V in sd. Eisessig mit Phenylhydrazin versetzt, 1 Stde. auf sd. W.-Bad erhitzt, leuchtend blaue Lsg. in sd. W. gegossen, kurz gekocht, nach Erkalten filtriert, unter guter Kühlung mit NH<sub>4</sub>OH gefällt, grünen Ndd. getrocknet, in sd. Bzl. gelöst (gelbbraun), nach Erkalten filtriert u. mit P.Ae. gefällt. Aus Amylalkohol goldbraune Krystalle, Zers. 222°. Lsgg. in Chlf., Amylalkohol u. Benzoesäureester gelb, in heißem Phenol grünblau, Acetanhydrid u. sd. Eisessig blau. In Bzl. mit SOCl<sub>2</sub> blaugrüner, mit PCl<sub>5</sub> brauner, beim Erwärmen blaugrüner Nd.; mit AsCl<sub>3</sub> braune, dann smaragdgrüne Färbung, auf Zusatz von Bzn. blaugrüner Niederschlag. Aus der sd. Eisessiglsg. mit heißer, gesätt. Pikrinsäurelsg. das *Pikrat*, C<sub>30</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>S<sub>3</sub>, aus Benzoesäureester schwarzgrüne bis blauschwarze Krystalle, F. 237—239°. Aus der benzol. Lsg. mit HCl-Gas das *Hydrochlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>ClS<sub>3</sub>, schmutzig grün, aus A. + Ä., F. 294°; wss. Lsg. gibt mit FeCl<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, u. Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> farbige Ndd., mit CuSO<sub>4</sub> smaragdgrüne Lösung. In Chlf. mit Br liefert das Hydrazon eine grüne Verb. C<sub>21</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. — *Dihydro-α,β,α',β'-thiophenobis-[thiochromon]-azin* (XI), C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. 3 g V in 120 ccm Pyridin mit 4,4 g N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat 2½ Stdn. gekocht, nach Abkühlen Krystallgemisch abfiltriert (Filtrat A), mit heißem Eisessig extrahiert, mit Pyridin aufgeköcht. Mkr. blauviolette Krystalle, F. 298—299°. Bildet mit Säuren apfelgrüne Salze. — Verb. C<sub>36</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Wie vorst. gewonnene Rohprod. im Hochvakuum bei ca. 230° sublimiert. Sehr wenig tief gelbe Kryställchen, F. 290,5°. Bildet mit starker HCl kein Salz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. gelb. — *α,β,α',β'-Thiophenobis-[thiochromon]-azin* (X), C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Filtrat A mit A. verd., rote Krystalle in Eisessig gelöst, mit W. verd., Filtrat mit NH<sub>4</sub>OH gefällt, tief rote Flocken mit A. u. Ä. gewaschen. Aus Pyridin, F. 297°, im Hochvakuum sublimierbar. Lsg. in heißer, starker HCl blau; beim Erkalten schmutzig blaues Salz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. in der Aufsicht blau, in der Durchsicht rotviolett; mit W. blaues Salz. — *3,6 (?) -Dinitro-V*, C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Durch Eintragen des V in konz. HNO<sub>3</sub> u. Gießen in Wasser. Aus viel Chinolin mkr. gelbe Krystalle, bis 410° kein Schmelzpunkt.

*β,β'-Thienylendi-[phenylsulfid]-1,10-dicarbonensäure* (IV), C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. Aus 3,4-Dijodthiophen analog III. Aus Benzoesäureester, F. 282—283°. — *11,12-Dichlor-IV-dichlorid*, C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. 1 Teil IV u. 2,2 Teile PCl<sub>5</sub> in Bzl. 3 Stdn. gekocht. Aus Bzl. (Kohle), F. 166—168°. — *11,12-Dichlor-IV*, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Voriges mit 15%<sub>0</sub>ig. KOH 3 Stdn. gekocht, verd. u. mit HCl gefällt. Aus Benzoesäureester, Zers. 321°. — *β,β'-Thienylendi-[phenylsulfid]-1,10-dicarbonensäure*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>. Durch Eintragen von IV in konz. HNO<sub>3</sub>. Aus A. Krystalle, Zers. 262°. — *β,α,β',α'-Thiophenobis-[thiochromon]* (VI), C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Aus IV mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> analog I u. V. Aus Benzoesäureester, dann im Hochvakuum bei 240—260° sublimiert, gelbe Nadeln, F. 359—360°. — *Thiophen-2,3,4,5-tetra-[phenylsulfid-o-carbonsäure]*, C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>S<sub>5</sub>. Aus Tetraiodthiophen u. Thioalicylsäure wie oben, aber in Nitrobenzol; mit sd. W. gewaschen u. aus ammoniakal. Lsg. umgefällt. Zers. 320—322°, unlöslich. — *2,2'-Dithienyl-5,5'-di-[phenylsulfid-o-carbonsäure]*, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Aus 5,5'-Dijod-2,2'-dithienyl in Amylalkohol. Aus Benzoesäureester hellgelbe Krystalle, F. 299—300°, schwer lösl. in warmer konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (intensiv violett). — *p-Phenylendi-[phenylsulfid-o-carbonsäure]* (VII), C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Aus p-Dijodbenzol in Amylalkohol. Aus Benzoesäureester, F. 305—307°. — *ang. Benzobis-[thiochromon]* (VIII), C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Aus VII mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wie oben. Aus viel Amylalkohol grünstichig gelbe Kryställchen, F. 285—285,5°. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. tief rot. — *Azin* (IX), C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Heiße Lsg. der VIII in Pyridin mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Hydrat versetzt u. kurz gekocht. Aus Benzoesäureester orangefarbene Nadelchen, F. 348—349°. Organ. Lsgg. gelb, schwach grün fluoreszierend; Lsg. in Eisessig rot, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blutrot. Aus der sd., rotvioletten HCl-Lsg. das *Hydrochlorid* (nach XII), C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>ClS<sub>2</sub>, blauschwarze Nadelchen, schon durch kaltes W. hydrolysiert. Aus der heißen Lsg. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:2) das ähnliche *Sulfat*, C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tief weinrote Krystalle. (Liebigs Ann. Chem. 527. 237—63. 5/2. 1937.)

LINDENBAUM.

**Wilhelm Steinkopf und Werner Hanske**, *Studien in der Thiophenreihe*. XXXIV. Über die Jodderivate des 2-Thiitolens. (XXXIII. vgl. vorst. Ref.) Von den J-Deriv. des 2-Thiitolens (I) war bisher nur das 5-Jod-I bekannt. Vff. haben zuerst 3,4,5-Tri-jod-I nach mehreren Verff. dargestellt u. dann dem grignardierenden Abbau in Ggw. von CH<sub>3</sub>Br unterworfen. Erhalten wurden ein Di- u. ein Monojod-I. Ersteres bildet ein [Chlormercuri]-deriv. u. muß daher 3,4-Dijod-I sein. Letzteres liefert auf dem Grignardwege eine unbekannte I-Carbonensäure, verschied. von der I-5-Carbonensäure u. der I-3-Carbonensäure (letztere vgl. C. 1935. I. 2812); dieselbe ist folglich die I-4-Carbon-säure, u. das Jodderiv. muß 4-Jod-I sein. Die von V. MEYER durch Oxydation von

2,4-Thioxen erhaltene Säure (F. 118—119°) ist nicht I-4-Carbonsäure, wie l. c. angenommen, sondern 3-Thiotolen-5-carbonsäure, wie RINKES (C. 1934. I. 544. 1936. I. 2351) gezeigt hat. 4-Jod-I wurde über sein 5-[Chlormercuri]-deriv. in 4,5-Dijod-I übergeführt. — Das noch fehlende 3-Jod-I wurde aus 3-Brom-I (C. 1935. I. 560) durch Grignardieren u. Umsetzen mit J dargestellt. Sein 5-[Chlormercuri]-deriv. lieferte mit J schließlich das 3,5-Dijod-I. — Die FF. der Mono- u. Dijodderiv. liegen um so tiefer, je labiler das vorhandene J ist; die Rk.-Fähigkeit steigt in der Richtung  $4 \rightarrow 3 \rightarrow 5$ . Die Monojodderiv. riechen ähnlich dem Jodthiophen u. sind stark lichtbrechend. — Von Interesse ist, daß das Trijod-I auch entsteht, wenn man I-5-Carbonsäure in W.-A. mit Mercuriäetat umsetzt u. das Rk.-Prod. in Eisessig jodiert.

Versuche. 3,4,5-Tri-[acetoxymercuri]-2-thiotolen,  $C_{11}H_{12}O_6SHg_3$ . I mit wss. Mercuriäetatlg. + einigen Tropfen Eisessig 3 Stdn. geschüttelt, nach Stehen über Nacht mikrokristallinen Nd. mit W. gewaschen. Zers.  $>200^\circ$ . — 3,4,5-Tri-[chlormercuri]-2-thiotolen,  $C_6H_4Cl_3SHg_3$ . Voriges mit 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub> NaCl-Lsg. 4 Stdn. auf W.-Bad gerührt, mit W. gewaschen. Zers.  $>250^\circ$ , unlöslich. — 3,4,5-Trijod-2-thiotolen,  $C_6H_3J_3S$ . 1. Voriges oder vorvoriges mit wss. KJ-Lsg. unter Zusatz von J bis zur bleibenden Färbung geschüttelt, gewaschenes Prod. mit PAe. extrahiert, PAe.-Rückstand aus A. umkryst.; Ausbeute nur 30%. Aus der alkoh. Mutterlauge wurden 5-Jod-I u. ein Gemisch von 3,5- u. 4,5-Dijod-I isoliert. — 2. (Besseres Verf.) 1 g I, 9,5 g Mercuriäetat u. 50 cc Eisessig unter Rückfluß in einem Rundkolben gekocht, in dessen Hals eine Glasritze mit 7,62 g J angebracht war; nach Weglösen des J u. Erkalten mit 250 cc W. geschüttelt, Nd. abgesaugt,  $HgJ_2$  durch Schütteln mit wss. KJ-Lsg. entfernt. Aus A. Nadeln, F. 100—101,5°. 2,5 g = 53%. — 3,4-Dijod-2-thiotolen,  $C_6H_4J_2S$ . 10 g des vorigen u. 3,07 g Mg in 250 cc Ä. unter allmählichem Zusatz von 10 g  $CH_3Br$  umgesetzt, schließlich 4 Stdn. gekocht, mit Eis u. HCl zers., Prod. mit W.-Dampf fraktioniert dest., wobei zuerst 4-Jod-I übergang; Rest wurde nach Trocknen in Ä. über  $CaCl_2$  im Eiseshrank fest; 2 g. Nach wiederholtem Ausfrieren aus PAe. F. 44—45°. — 5-[Chlormercuri]-deriv.,  $C_6H_4ClJ_2SHg$ . Wie üblich (3 Monate). Aus Bzn., F. 216,5—218°. — 4-Jod-2-thiotolen,  $C_6H_4JS$ , Kp.<sub>11</sub> 86—89°. 5-[Chlormercuri]-deriv.,  $C_6H_4ClJSHg$ , aus Bzn. Nadelchen, F. 201,5—203°. Durch Dest. desselben mit 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> HCl, Ausäthern usw. reinstes 4-Jod-I, Kp.<sub>12</sub> 90—91°, F. —6,5 bis —5,5°. — 2-Thiotolen-4-carbonsäure,  $C_6H_4O_2S$ . 2,8 g des vorigen, 1,58 g Mg u. 5 g  $CH_3Br$  in Ä. umgesetzt,  $CO_2$  eingeleitet, mit Eis u. HCl zers., Rohprod. in  $NH_4OH$  gelöst, mit Ä. gewaschen, mit HCl gefällt. Aus W., F. 131—132°. — 4,5-Dijod-2-thiotolen,  $C_6H_4J_2S$ . 5-[Chlormercuri]-4-jod-I mit J-KJ-Lsg. geschüttelt, Prod. in Ä. getrocknet, aus PAe.-Lsg. (Kohle) mit  $CO_2$ -Ä. ausgefrieren,  $HgJ_2$  durch Schmelzen u. Filtrieren entfernt. F. 37,5—38,5°. — 3-Jod-2-thiotolen,  $C_6H_4JS$ . 3-Brom-I, Mg u.  $CH_3Br$  in Ä. umgesetzt, äther. J-Lsg. bis zur bleibenden Färbung eingetroppt, mit W. u. HCl zers., Prod. mit Dampf destilliert. Kp.<sub>11</sub> 83—86°. — 5-[Chlormercuri]-deriv.,  $C_6H_4ClJSHg$ , aus Bzn., Zers.  $>200^\circ$ . Daraus wie oben reinstes 3-Jod-I, Kp.<sub>10</sub> 78—79°, in  $CO_2$ -Ä. weiße Krystalle, F. —17 bis —15,6°. — 3,5-Dijod-2-thiotolen,  $C_6H_4J_2S$ . Voriges [Chlormercuri]-deriv. mit J-KJ-Lsg. geschüttelt, Öl in Ä. mit Disulfid u. NaOH gewaschen. Kp.<sub>2</sub> 103—105°, F. 6,5—8,0°. — 5-Jod-2-thiotolen. Ebenso aus 5-[Chlormercuri]-I. Kp.<sub>14</sub> 88,8—89°, in fl. Luft Krystalle, F. —28 bis —25,4°. — Trijod-I wie oben grignardiert u. mit  $CO_2$  umgesetzt, Rohprod. aus verd.  $NH_4OH$  + HCl umgefällt, mit W. gekocht u. heiß filtriert. Aus der Lsg. gelbliche Nadeln von 4-Jod-2-thiotolen-5-carbonsäure,  $C_6H_4O_2J_4S$ , aus Bzn., F. 186—188°. In W. unlösl. Teil lieferte nach Umfällen aus  $NH_4OH$ , Umlösen aus Bzn. u. Hochvakuumsublimation 3,4-Dijod-2-thiotolen-5-carbonsäure,  $C_6H_4O_2J_2S$ , gelbliches Krystallpulver, F. 236° (Zers.). (Liebigs Ann. Chem. 527. 264—71. 5/2. 1937.) LINDENBAUM.

Wilhelm Steinkopf, Hans-Jürgen v. Petersdorff und Reidar Gording, Studien in der Thiophenreihe. XXXV. Über  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Quaterthienyle. (XXXIV. vgl. vorst. Ref.) 2,2'-Dithienyl wird mit I,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Quaterthienyl mit II bezeichnet. — Vor einiger Zeit (C. 1936. I. 4568) sind, ausgehend vom v. AUWERSschen Tetrabrom-I, ein Hexa- u. ein Octa- u. das Decabrom-II erhalten worden. Vff. haben nun zunächst die bisher nur angenommene  $\alpha$ -Verknüpfung der Thiophenkerne bewiesen: Durch Einw. von  $H_2SO_4$ -Monohydrat auf 5,5'-Dibrom-I entstand ein Dibromderiv., welches nur 1,10-Dibrom-II sein kann (Bezifferung vgl. l. c.). Es lieferte mit Br-Überschuß das schon bekannte Decabrom-II (F. 326—328°). — Durch Grignardierung des 2,3-Dibromthiophens (Darst. wird später beschrieben) u. Einw. von  $CuCl_2$  auf die Grignardlg. wurde 3,3'-Dibrom-I u. aus diesem durch milde Bromierung, bei welcher nur  $\alpha$ -H-Atome ersetzt werden, das v. AUWERSsche Tetrabrom-I erhalten. Letzteres ist also, da es sich zudem auch aus

5,5'-Dibrom-I bildet, tatsächlich 3,5,3',5'-Tetrabrom-I, u. weiter ist das Hexabrom-II, wie früher angenommen, das 1,3,4,7,8,10-Derivat. — Es ist Vff. auch gelungen, II selbst durch Erhitzen eines Gemisches von 2,5-Dijodthiophen u. 2-Jodthiophen mit Cu darzustellen, allerdings mit geringer Ausbeute. Zuerst entsteht wohl 5,5'-Dijod-I, welches mit dem 2-Jodthiophen weiter reagiert. Tatsächlich wurde aus 5,5'-Dijod-I u. 2-Jodthiophen sehr reines II erhalten. II unterscheidet sich vom farblosen Quaterphenyl durch seine intensiv gelbe Farbe, seinen erheblich tieferen F., sowie durch Halochromie u. Fluorescenz seiner Lösungen. — Ferner haben Vff. das 5,5'-Diphenyl-II (III) dargestellt. Dieses bildet sich schon in sehr geringer Menge beim Grignardieren von 5-Jod- oder 5-Brom-2-phenylthiophen als Nebenprod., in etwas größerer Menge bei Einw. von CuCl<sub>2</sub> auf die Grignardlösung. Es ist dem II recht ähnlich. In II u. III wirken also, im Gegensatz zum Quaterphenyl, die Doppelbindungen des Dithienylkerns wie echte Konjugationen farbbildend. Daraus folgt von neuem, daß Thiophen erheblich weniger „aromat.“ ist als Benzol. — Verss., durch Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 2,5-Dijodthiophen zum Dijod-I oder Dijod-II zu gelangen, waren erfolglos, weil durch Disproportionierung Tetrajod- u. 2,3,5-Trijodthiophen entstanden.

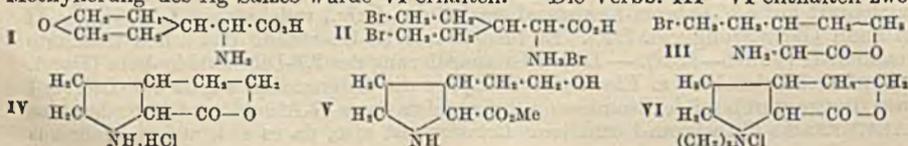


Versuche. 1,10-Dibrom- $\alpha,\alpha,\alpha$ -quaterthienyl, C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. 5,5'-Dibrom-I mit Monohydrat verrieben, nach 5 Min. in Eiswasser gegossen. Aus Tetralin (Kohle), dann Benzoesäuremethylester gelbe Nadeln, F. 248°. — 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienyl, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. 10 g 2,3-Dibromthiophen, 10 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br u. 3,2 g Mg in Ä. umgesetzt, schließlich 6 Stdn. gekocht, 20 g CuCl<sub>2</sub> in Ä. zugegeben, 1 Stde. gekocht, mit HCl zers., mit Dampf destilliert. Durch Ausfrieren aus PAe. Krystalle, F. 96—97°.

— 3,5,3',5'-Tetrabrom-2,2'-dithienyl. Aus vorigem in kaltem Eisessig mit Br. Aus A., F. 139—140°. — 3,3'-Dibrom-4,5,4',5'-tetrajod-2,2'-dithienyl, C<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>J<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Vorvoriges mit Hg-Acetat in Eisessig 5 Stdn. erwärmt, Nd. abgesaugt, mit W. ausgekocht, 5 Stdn. mit der berechneten Menge NaCl-Lsg. gekocht, Prod. mit J-KJ-Lsg. geschüttelt, schließlich erwärmt. Aus Benzoesäuremethylester weiße Nadeln, F. 273—274°. —  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Quaterthienyl, C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>S<sub>4</sub>. 1. 4 g 2-Jodthiophen, 3 g 2,5-Dijodthiophen u. 4 g Cu im Bad erhitzt; bei 195—200° heftige Rk. u. Erstarren; noch 15 Min. auf 200° gehalten, mit viel Ä. ausgekocht, Ä.-Rückstand im Hochvakuum bei 160—175° sublimiert. 2. Ebenso aus 1,2 g 5,5'-Dijod-I, 2 g 2-Jodthiophen u. 2 g Cu. Aus Aceton gelbe Nadelchen, F. 208—209° u. 210—211°. Benzol. Lsg. fluoresciert bei Tageslicht schwach, unter der Quarzlampe ziemlich stark bläulichgrün. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. weinrot, rotgelb fluorescierend, beim Erwärmen bordeauxrot, blaviolett, schmutzig blau. Lsg. in konz. HNO<sub>3</sub> smaragdgrün; mit W. rostroter Niederschlag. — 5-Jod-2-phenylthiophen. 5-[Chlormercuri]-2-phenylthiophen mit konz. KJ-Lsg. unter Zugabe von J geschüttelt, mit Ä. extrahiert. F. 80°. Vg. CHRZASZCZEWSKA (C. 1926. II. 2904). — 5-Brom-2-phenylthiophen, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>BrS. Je 1 Mol. 2-Phenylthiophen u. BrCN 3—4 Stdn. auf 30—40° erwärmt, 2 Stdn. mit verd. NaOH gekocht, mit Dampf destilliert. Aus A. Krystalle, F. 85—86°. — 5,5'-Diphenyl-2,2'-dithienyl (III), C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>. Vorvoriges oder voriges, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br u. Mg in Ä. umgesetzt, abdekantiert, mit äther. CuCl<sub>2</sub>-Lsg. versetzt, 2 Stdn. gekocht, mit HCl zers., Nd. abfiltriert u. mit Bzl. extrahiert. Aus Bzl. gelb, F. 237°. Benzol. Lsg. fluoresciert unter der Quarzlampe blau. Lsg. in warmer konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violett, blau, schmutzig braun. HNO<sub>3</sub>-Lsg. smaragdgrün; mit W. fleischroter Niederschlag. (Liebigs Ann. Chem. 527. 272—78. 5/2. 1937. Dresden, Techn. Hochsch.)

LINDENBAUM.

V. Prelog und E. Cerkovnikov, *Über 3-[ $\beta$ -Oxyäthyl]-prolin.* Der vor kurzem (C. 1936. I. 549) beschriebene Tetrahydropyran- $\gamma$ -aldehyd liefert durch Umsatz mit KCN u. NH<sub>4</sub>Cl u. nachfolgende Hydrolyse die Aminosäure I, welche durch HBr unter Druck zu II aufgespalten wird. II verliert schon in wss. Lsg. HBr u. geht in das Lacton III über, welches als Pikrolonat isoliert wurde. Unter der Wrkg. von Ag<sub>2</sub>O verliert II sein gesamtes Br; das Rk.-Prod. wurde in Form eines Hydrochlorids isoliert, welches sehr wahrscheinlich Formel IV besitzt. Durch NaOH oder Ag<sub>2</sub>O wird der Lactonring in IV geöffnet, u. es entstehen die Salze V des 3-[ $\beta$ -Oxyäthyl]-prolin. Durch Methylierung des Ag-Salzes wurde VI erhalten. — Die Verbb. III—VI enthalten zwei



asymm. C-Atome u. können daher in cis-trans-Isomerenpaaren auftreten. Die bicycl. Typen IV u. VI weisen in der trans-Stellung eine schwache Spannung auf, u. man sollte daher erwarten, daß die trans-Isomeren den Lactonring weniger leicht bilden. Da sich nun die isolierten Verb. sehr leicht lactonisieren, dürften sie der cis-Reihe angehören.

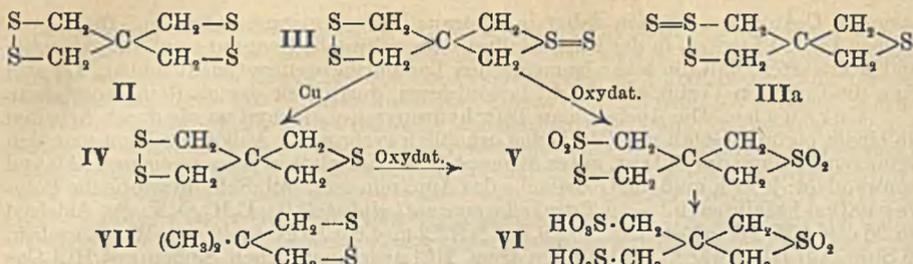
V e r s u c h e. Die Ausbeute an Tetrahydropyran- $\gamma$ -aldehyd wurde durch Arbeiten in einem porösen Gefäß mit Glasboden erheblich verbessert. Außerdem kann man den trimeren Aldehyd durch Dest. unter Atmosphärendruck glatt in den monomeren Aldehyd umwandeln; jedoch muß die Oberfläche des App. rein sein, weil Schmutzstoffe die Polymerisation katalysieren. — [ $\gamma$ -Tetrahydropyranyl]-glykokoll (I), C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. 8 g Aldehyd in 28 ccm CH<sub>3</sub>OH gelöst, Lsg. von 3,7 g NH<sub>4</sub>Cl u. 4,6 g KCN in 46 ccm W. zugegeben, 6 Stdn. auf 60° erwärmt, mit 40 ccm konz. HCl angesäuert, nach Stehen mit HCl-Gas gesätt., nach 24 Stdn. mit 150 ccm W. verd., 2 Stdn. gekocht, im Vakuum verdampft, mit absol. A. extrahiert, in wss. Lsg. mit Ä. gewaschen, mit Kohle entfärbt u. verdampft. Aus wenig CH<sub>3</sub>OH + Pyridin Krystalle, kein Schmelzpunkt. — [*Phenylureido*]- $\gamma$ -tetrahydropyranyl-essigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. I in n. KOH gelöst, Phenylisocyanat eingetropft, alkalisiert, filtriert u. mit Säure gefällt. Aus verd. CH<sub>3</sub>OH weiße Krystalle, F. 184,5°. — *Hydrobromid der  $\delta$ -Brom- $\alpha$ -amino- $\beta$ -[ $\beta'$ -bromäthyl]-valeriansäure* (II), C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>. I in 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. HBr gelöst, mit HBr-Gas bei 0° gesätt., im Rohr 8 Stdn. auf 100° erhitzt, mit W. verdünnt. Aus Chlf. Kryställchen, F. 100—101°. — *Pikrolonatin des  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[ $\beta'$ -bromäthyl]- $\delta$ -valerolactons* (nach III), C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>Br. Aus der wss. Lsg. des II mit alkoh. Pikrolonsäure. Aus CH<sub>3</sub>OH gelb, F. 183° (Zers.). — *Hydrochlorid des 3-[ $\beta$ -Oxyäthyl]-pyrrolidin-2-carbonsäurelactons* (IV), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl. II in W. mit Ag<sub>2</sub>O geschüttelt, kurz erwärmt, filtriert, HCl zugefügt, wieder filtriert u. verdampft. Aus absol. A. weiße Krystalle, Zers. 260—262°. — *Na-Salz der 3-[ $\beta$ -Oxyäthyl]-pyrrolidin-2-carbonsäure* (nach V), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NNa. IV in wenig heißem W. gelöst u. 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. NaOH zugesetzt; dicker Krystallbrei. Aus A. Prismen. — *Ag-Salz*, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NAg. Wss. Lsg. des IV mit Ag<sub>2</sub>O erhitzt u. filtriert. Krystalle. — *Chlormethylat des 1-Methyl-3-[ $\beta$ -oxyäthyl]-pyrrolidin-2-carbonsäurelactons* (VI), C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NCl. Voriges in CH<sub>3</sub>OH-Suspension mit CH<sub>3</sub>J-Überschuß im Rohr 1 Stde. auf 50° erwärmt, CH<sub>3</sub>OH-Suspension von Ag<sub>2</sub>O zugefügt, Filtrat noch 1 Stde. mit CH<sub>3</sub>J erwärmt, verdampft, in W. gelöst, mit Ag<sub>2</sub>O geschüttelt, Filtrat mit HCl verdampft. Aus absol. A. + absol. Ä. weiße Krystalle, Zers. gegen 230°. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 9. 22—27. Jan. 1937. Agram [Zagreb], Univ.)

LINDENBAUM.

André Meyer, *Untersuchungen über die Indogenide. Beziehungen zwischen ihrer Farbe und ihrer Konstitution. Beitrag zur Studium ihrer Anwendung in der analytischen Chemie.* Zusammenfassende Übersicht über neuere Arbeiten des Vf. (vgl. C. 1932. I. 391. 681. II. 209. 3086). Zu den Indogeniden gehören auch die Kondensationsprod. von Aldehyden mit Barbitursäure u. Rhodanin. Die von FEIGL (C. 1928. II. 1593) u. KOLTHOFF (C. 1930. II. 1256) beobachtete Bldg. von schwer lösl. Komplexsalzen aus p-Dimethylaminobenzolrhodanin scheint eine spezif. Eig. des Rhodaninringes zu sein. (Congr. int. Quim. pura apl. 9. IV. 393—98. 1934. Dijon.) OSTERTAG.

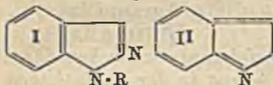
H. J. Backer und N. Evenhuis, *Die Wirkung der Alkalidisulfide auf Tetrabromtetramethylmethan.* Die Einw. von K<sub>2</sub>S auf Tetrabromtetramethylmethan (I) führt zum *symm. Dithiospiroheptan*. Entsprechend sollte man mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub> das *symm. Tetrathiospirononan* (II) erwarten. Vff. erhielten einen Stoff C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (III), dessen Struktur jedoch einen 5-Ring u. einen 4-Ring enthält, vgl. Formel III oder III a. Die Oxydation von III lieferte nicht die erwartete Tetrasulfosäure. Durch *Entschwefelung mit Cu* konnte eine *Trischwefelverb.* (IV), C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>S<sub>3</sub>, isoliert werden, in der 2 S-Atome als Dithioäther u. 1 S-Atom als Thioäther gebunden sind. Die *Oxydation* des 2-Thio-2,6,7-trithio-4-spirooctans (III) lieferte zuerst ein *Disulfon* (V) u. dann eine *Sulfondisulfosäure* (VI). — Die Rk. zwischen *Dibromtetramethylmethan* u. K<sub>2</sub>S<sub>2</sub> gab nur 4,4-Dimethyl-1,2-dithiocyclopentan (VII).

V e r s u c h e. *Darst. des 2-Thio-2,6,7-trithio-4-spirooctans*, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (III), gelbliche Plättchen, F. 78,5°, unlösl. in W., lösl. in PAc. + A., leicht lösl. in Ä., Chlf. u. Benzol. — *Darst. von reinem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> aus Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 2 Na = 2 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>*. — Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> liefert dasselbe Prod. wie K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. — *Mol.-Verb. von HgCl<sub>2</sub> bzw. HgBr<sub>2</sub> mit III*. C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>S<sub>4</sub>·HgCl<sub>2</sub>, lösl. in heißem A., wenig lösl. in kaltem Alkohol. — C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>S<sub>4</sub>·HgBr<sub>2</sub>, gelbliche Krystalle, unlösl. in Alkohol. — *Darst. des 2,6,7-Trithio-4-spirooctans* (IV). 2 g III in 25 ccm Toluol u. 1,3 g Naturkupfer C. 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht. IV, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>S<sub>3</sub>, gelbe Krystalle aus Ä.-PAc., F. 55,5—56,5°, leicht lösl. in Ä. u. Benzol. Mit HgCl<sub>2</sub> u. HgBr<sub>2</sub> gibt es wenig lösl. Additionsprodukte. *Darst. von V*. 2 g III in 25 ccm Chlf. u. 144 ccm



Benzoopersäure-Chlf.-Lsg. (0,072 Atome O). 86%<sub>0</sub> an 2,2,6,6-Tetraoxo-2,6,7-trithio-4-spirooctan (V),  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_3$ , kryst. Pulver aus heißem W., F. 257° u. Zers., unlösl. in Bzl. u. Chlf., wenig lösl. in heißem W. u. Alkohol. — 1,1-Dioxothiocylobutan-3,3-dimethylsulfosäure (VI); aus III u. Perhydrol in Essigsäure. Ba-Salz,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_3\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , leicht lösl. in W., kryst. aus verd. Alkohol.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (VI), aus Ba-Salz +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Krystalle, Tl-Salz,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_3\text{Ti}_2$ , Krystalle, leicht lösl. in Wasser. — Disulfochlorid,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_2\text{Cl}_2$ , aus VI (getrocknet bei 150°) u.  $\text{PCl}_5$ , Krystalle aus  $\text{CCl}_4$ , F. 144 bis 146° u. Zers., wenig lösl. in Pae., besser in Bzl. oder  $\text{CCl}_4$ . — Disulfanilid,  $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_3$ , Nadeln aus A., F. 200—202°, lösl. in verd. Alkalien. — Rk. zwischen 1,3-Dibrom-2,2-dimethylpropan u.  $\text{K}_2\text{S}_2$  gab 4,4-Dimethyl-1,2-dithiocylopentan (VII), das sich in der Wärme leicht polymerisierte. Die Oxydation von VII mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%<sub>ig</sub>) lieferte das Ba-Salz der 2,2-Dimethylpropan-1,3-disulfosäure,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , leicht lösl. in W., kryst. aus wss. Alkohol. — Tl-Salz,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2\text{Ti}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Nadeln aus W. + A., leicht lösl. in Wasser. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56. 129—36. Jan. 1937. Groningue, Univ.)

**K. v. Auwers**, Über die Struktur der Indazole. (Mitbearbeitet von R. Hügel u. O. Ungemach.) Wie früher (C. 1934. I. 1326) gezeigt, kann man aus dem spektrochem. Verh. von Pyrazolen folgern, daß auch ein am N nicht substituiertes Pyrazol eine bestimmte Struktur besitzt; das Verf. war aber nur auf 3- u. 5-Phenylpyrazole anwendbar. Günstiger liegen die Verhältnisse bei den Indazolen. Für ihre 1- u. 2-Derivv. gelten die Formeln I u. II. Im Einklang mit diesen sind die spezif. Exaltationen der 1-Derivv. niedriger als die der 2-Derivv., wie die folgenden Mittelwerte für  $E\Sigma_D$  u.  $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$  zeigen (vgl. C. 1924. II. 2259 970).



1-Alkylindazole: +0,90 u. +32%<sub>0</sub>; 2-Alkylindazole: +1,31 u. +46%<sub>0</sub>; 1-Acylindazole: +0,84 u. +39%<sub>0</sub>; 2-Acylindazole: +1,54 u. +72%<sub>0</sub>. Die Unterschiede sind so groß, daß sich aus dem Verhältnis der spezif. Exaltationen eines Stammindazols zu denen seiner 1- u. 2-Derivv. die Struktur der Stammverb. bestimmen lassen muß. — Vf. hat Indazol selbst, seine einfachsten N-Alkylderivv. u. einige Verb. mit einem positiven oder negativen Substituenten in Stellung 3 untersucht. Aus dem unten angegebenen Zahlenmaterial, welches im Original tabellar. zusammengestellt ist, ergibt sich eindeutig, daß sämtliche untersuchten Stammindazole nach dem Muster ihrer 1-Alkylderivv. gebaut sind; die desmotropen Formen können höchstens in sehr geringen Mengen vorhanden sein. Die Natur des 3-Substituenten übt keinen Einfl. auf die Struktur aus. — Dieses Ergebnis steht in vollem Einklang mit der Tatsache, daß alle 2-Acylindazole labiler sind als die 1-Isomeren u. leicht in diese übergehen, u. ferner, daß bei der Abspaltung von Alkylhalogeniden aus quartären Indazoliumsalzen überwiegend die 1-Alkylverb. entstehen (C. 1925. II. 1159). In der „benzoiden“ Form ist somit der Valenzausgleich vollkommener als in der „chinoiden“, was auch aus den niedrigeren Exaltationen hervorgeht. — Die beiden Formen des 3-Phenylindazols (FF. 108 u. 116°) sind früher (C. 1929. II. 998) als Tautomere nach Schema I u. II aufgefaßt worden, welche in der Schmelze u. in Lsgg. miteinander im Gleichgewicht stehen sollten. Ihre spektrochem. Konstanten sind jedoch einander u. denen des 1-Methylderivv. so ähnlich, daß sie beide dem benzoiden Typus angehören dürften. Ihre Isomerie läßt sich dann durch die üblichen Strukturformeln nicht zum Ausdruck bringen.

**Versuche.** 3-Chlorindazol. Darst. wie früher (C. 1925. I. 1196) aus in 2-n. NaOH suspendiertem Indazol u. der berechneten Menge NaOCl-Lösung. Zwecks feiner Verteilung löst man das Indazol in HCl u. fällt mit Lauge. Bldg. von etwas 3,5-Dichlorindazol ist unvermeidlich. — Methylierung des vorigen nach allen Verff. ergab Gemische der beiden Isomeren, welche mittels der Pikrate getrennt wurden. Aus dünner äther.

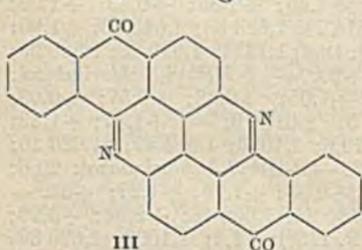
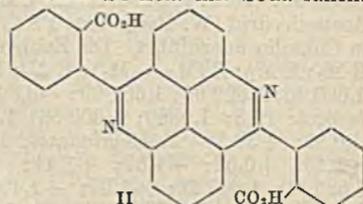
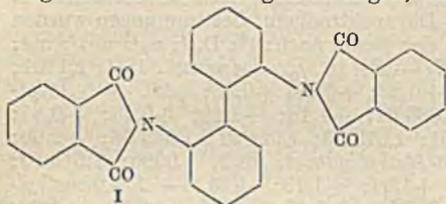
Lsg. das hellgelbe 2-Pikrat, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 129—131°; aus dem verdunsteten Filtrat das 1-Pikrat, goldgelbe Platten u. Säulen, F. 86°. Daraus mit Lauge: 1-Methyl-3-chlorindazol, farbloses Öl, Kp.<sub>10</sub> 128—129°, lösl. in konz. HCl, schon durch wenig W. gefällt. 2-Methyl-3-chlorindazol, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus PAe., F. 53—54°, lösl. in 2-n. HCl, durch W. nicht gefällt; sein Kp.<sub>10</sub> 120—121°, tiefer als der des Isomeren, widerspricht der Regel. — Das mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa erhaltene Gemisch der Äthylderiv. wurde wie vorst. getrennt. 2-Pikrat, F. 124—125°. 1-Pikrat, goldgelbe Krystalle, F. 65—66°, wegen Zerfalls nicht umkrystallisierbar. 2-Äthyl-3-chlorindazol, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Cl, Kp.<sub>9</sub> 123—124°. 1-Äthyl-3-chlorindazol, Kp.<sub>10</sub> 129°, nicht ganz rein. Auch hier weichen die Kpp. von der Regel ab. Verh. gegen HCl wie oben. — 1-Acetyl-3-chlorindazol. Aus 3-Chlorindazol u. Acetanhydrid (W.-Bad). Aus PAe., F. 65°. — Die spektrochem. Bestimmungen wurden in Chinolin ausgeführt. Die Zahlen bedeuten der Reihe nach: t<sup>0</sup>; D<sub>4</sub><sup>t</sup>; n<sub>D</sub><sup>t</sup>; n<sub>H<sub>e</sub></sub><sup>t</sup>; n<sub>D</sub><sup>t</sup>; E M<sub>2</sub>; E M<sub>D</sub>; E (M<sub>β</sub> — M<sub>α</sub>); E Σ<sub>2</sub>; E Σ<sub>D</sub>; E (Σ<sub>β</sub> — Σ<sub>α</sub>) in %. — Indazol: 18,4; 1,1101; 1,620 40; 1,629 05; 1,651 09; +0,94; +1,00; +0,28; +0,80; +0,85; +28. — 1-Äthylindazol: 19,8; 1,0869; 1,605 66; 1,613 88; 1,635 01; +1,18; +1,30; +0,45; +0,81; +0,89; +39. — 2-Äthylindazol: 18,8; 1,0931; 1,613 39; 1,621 81; 1,643 66; +2,00; +2,10; +0,52; +1,37; +1,44; +46. — 3-Methylindazol: 18,2; 1,0990; 1,616 79; 1,625 31; 1,647 29; +1,37; +1,49; +0,45; +1,04; +1,13; +43. — 1,3-Dimethylindazol: 20,1; 1,0873; 1,609 09; 1,617 38; 1,638 51; +1,46; +1,55; +0,33; +1,00; +1,06; +29. — 2,3-Dimethylindazol: 18,3; 1,0935; 1,614 74; 1,623 35; 1,645 46; +1,96; +2,13; +0,70; +1,34; +1,46; +61. — 3-Chlorindazol: 18,4; 1,1334; 1,619 73; 1,628 29; 1,650 09; +0,68; +0,84; +0,31; +0,45; +0,55; +29. — 1-Methyl-3-chlorindazol: 19,3; 1,1310; 1,607 73; 1,615 90; 1,636 91; +0,95; +1,05; +0,38; +0,57; +0,63; +33. — 1-Acetyl-3-chlorindazol: 19,25; 1,1285; 1,611 51; 1,619 79; —; +1,17; +1,29; —; +0,60; +0,66; —. — 2-Methyl-3-chlorindazol: 19,6; 1,1096; 1,614 47; 1,623 10; 1,645 12; +1,88; +2,08; +0,62; +1,13; +1,25; +53. — 2-Äthyl-3-chlorindazol: 20,6; 1,1933; 1,582 88; 1,590 31; 1,609 63; +2,15; +2,29; +0,63; +1,19; +1,27; +51. — 3-Phenylindazol (F. 108°): 14,4; 1,1077; 1,626 69; 1,635 94; 1,658 48; +2,96; +3,29; +1,09; +1,53; +1,70; +67. — 3-Phenylindazol (F. 116°): 14,4; 1,1068; 1,626 32; 1,635 55; 1,658 09; +3,29; +3,44; +0,96; +1,70; +1,77; +59. — 1-Methyl-3-phenylindazol: 17,0; 1,0999; 1,622 21; 1,630 87; 1,653 82; +3,68; +3,90; +1,21; +1,77; +1,87; +70. (Liebigs Ann. Chem. 527. 291—98. 5/2. 1937. Marburg, Univ.) Lb.

Vincent du Vigneaud und Otto K. Behrens, Eine Methode zum Schutz des Imidazolringes im Histidin während gewisser Reaktionen und ihre Anwendung zur Darstellung von l-N-Methylhistidin. Durch Einw. von Benzylchlorid (I) in NH<sub>3</sub> + Na auf l-Histidin (II) werden ein Monobenzylderiv. (III), in welchem der Benzylrest am Ringstickstoff haftet u. ein Dibenzylderiv. (IV) erhalten. Durch Red. mit Na + NH<sub>3</sub> kann die Benzylgruppe in III abgespalten werden; die Meth. ist auch zur Spaltung der Toluolsulfonylverb. geeignet. Daraus ergibt sich eine neue Darst. von N-Methylhistidin, die auf der Methylierung von V u. nachfolgender, gleichzeitiger Abspaltung der Benzyl- u. der Toluolsulfonylgruppe beruht.

Versuche. 1 (oder 3)-Benzyl-l-histidin (III), C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, zu einer Lsg. von II-Chlorhydrat in trockenem NH<sub>3</sub> Na geben, unter Hg-Verschluß rühren u. portionsweise I zufließen lassen; NH<sub>3</sub> abdampfen, Rückstand in Eiswasser aufnehmen u. ausäthern; wss. Lsg. ansäuern, Nd. aus wss. Alkohol. Blättchen, F. 248—249° (korr.); [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> = +20,5°; Ninhydrinrk. +; KNO<sub>3</sub>-Rk. +; PAULY-Rk. —. — N-Benzylamino-1 (oder 3)-benzyl-l-histidin (IV), C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Mutterlauge von III auf p<sub>H</sub> = 7 bis 7,5 bringen, Nd. aus Wasser. Nadeln, F. 193—195° (korr.), [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> = +34,5°. — N-p-Toluolsulfonyl-1 (oder 3)-benzyl-l-histidin (V), C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, III in 2-n. NaOH mit I schütteln, Filtrat ansäuern, Nd. aus Butanol, F. 198°. — p-Toluolsulfonyl-N-methyl-1 (oder 3)-benzyl-l-histidin, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, voriges in 0,5-n. NaOH mit CH<sub>3</sub>J 40 Min. bei 68—70° schütteln, ansäuern, Nd. umfällen, F. 118—122°. — l-Histidinmethylsterchlorhydrat, V in trockenem NH<sub>3</sub> mit Na reduzieren, überschüssiges Na mit NH<sub>4</sub>Cl zerstören, NH<sub>3</sub> entfernen, in HCl aufnehmen, ausäthern, verdünnen, HgCl<sub>2</sub> in A. zufügen u. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf p<sub>H</sub> = 7—7,5 einstellen; Nd. mit H<sub>2</sub>S zers., Rückstand verestern; F. 197°; [α]<sub>D</sub><sup>28</sup> = +10,5°. — l-N-Methylhistidinchlorhydrat (VI), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, voriges in NH<sub>3</sub> mit Na schütteln, bis die blaue Farbe der Na-Lsg. bestehen bleibt; aufarbeiten wie voriges, reinigen über das Pikrat [prismat. Nadeln, F. 61° (korr.)]; letzteres mit HCl zers., salzsaures Salz aus A. mit Anilin fällen, aus W. + A. Blättchen, F. 268° (korr.). — Dichlorhydrat, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> · 2HCl · H<sub>2</sub>O, F. 124—127° (korr.). — Base, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, aus VI mit Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; aus W. + A. krystallisiert, Blättohen,

F. 266° (korr.);  $[\alpha]_{D^{20}} = -13,5^{\circ}$ . (J. biol. Chemistry 117. 27—36. Jan. 1937. Washington, University.) HÄNEL.

V. Křepelka und R. Štefec, *Synthese des Flavanthrens vom Benzol aus*. Im F. P. 781 562 (C. 1935. II. 2130) findet sich eine kurze Notiz über die Bldg. des *Flavanthrens* (III) aus *2,2'-Diphthaliminodiphenyl* (I), aber nähere Angaben fehlen. Vff. haben diese Synth. gründlich durchgearbeitet u. gefunden, daß sie über die Säure II als Zwischenprod. verläuft. — *2,2'-Dinitrodiphenyl*. Aus o-Nitrochlorbenzol u. Cu-Bronze nach ULLMANN u. BIELECKI (Ber. dtsh. chem. Ges. 34 [1901]. 2176). — *2,2'-Diaminodiphenyl*. 2,5 Teile Fe-Feilicht in  $\text{CH}_3\text{OH}$ -W. (1:1) rühren, mit etwas HCl anätzen, langsam 1 Teil des vorigen eintragen, nach beendeter Red. Fe heiß mit Soda fällen.



Das Diamin geht ölig ins Filtrat u. erstarrt; Rest durch Ausziehen des Fe-Schlammes mit  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Ausbeute 90%. Aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F.  $81^{\circ}$ . — *2,2'-Diphthaliminodiphenyl* (I),  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ . Durch Eintragen des vorigen in eine sd. Lsg. von Phthalsäureanhydrid in Toluol. Ausbeute 96%. Kryställchen, F.  $209^{\circ}$ , langsam lösl. in Alkalien zur Diamidsäure. — Inniges Gemisch von 24 g I, 70 g  $\text{AlCl}_3$  u. 32 g NaCl im Ölbad unter Rühren innerhalb 2 Stdn. von 160 auf  $210^{\circ}$  erhitzen, während weiterer 6 Stdn. noch  $15-30^{\circ}$  g

$\text{AlCl}_3$  zugeben u. Temp. auf  $230-235^{\circ}$  erhöhen, nach Erkalten 700 ccm W. zugeben, mit HCl ansäuern, einige Min. kochen, Nd. abfiltrieren u. mit 5% $_{10}$  NaOH erhitzen, wobei ein Teil (A) ungelöst bleibt (54% $_{10}$ ) u. ein Teil (B) in Lsg. geht (25% $_{10}$ ). — *Flavanthren* (III),  $\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ . 13 g A in 50 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen, in 500 ccm W. gießen, Nd. neutral waschen, mit 500 ccm 2% $_{10}$  NaOH auf  $75^{\circ}$  erwärmen, 20 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  zugeben, unter Luftabschluß 1 Stde. erwärmen, Filtrat mit 15 g NaOH versetzen, nach Erkalten Krystalle von Dihydroflavanthrennatrium absaugen, in wss. Lsg. bei  $70^{\circ}$  mit Luft oxydieren. 4,3 g. — B schm. nach Umlösen aus Nitrobenzol über  $380^{\circ}$ . Alkal. Lsgg. gelb;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. schwach gelb, blauviolett fluoreszierend. Geht mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $250^{\circ}$  oder mit  $\text{AlCl}_3$  bei  $210-230^{\circ}$  in III über. Titrierung u. N-Best. stimmen auf eine Säure  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ , welcher Vff. Formel II zuschreiben. Die Bldg. des III würde dann der des Benzosemiflavanthrens völlig analog verlaufen (vgl. KOELSCH, C. 1936. II. 3790). (Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie 9. 29—34. Jan. 1937. Prag, Tschech. Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

D. J. Bell, *Bewährte Methoden zur Synthese von 3,6-Dimethylglucose*. (Vgl. C. 1935. I. 2679.) Meth. 1: 6-Acetylmonoacetonglucose +  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow$  6-Acetylmonoacetonglucose-3,5-dinitrat (I) + alkoh. Dimethylaminlsg.  $\rightarrow$  Monoacetonglucose-5-nitrat (II), Methylierung mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{J}$ , Hydrolyse mit NaOH +  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow$  3,6-Dimethylmonoacetonglucose (III), Hydrolyse mit gleichteiligem Gemisch aus A. u. 5% $_{10}$ ig. HCl  $\rightarrow$  3,6-Dimethylglucose. — Meth. 2: 3-Methylmonoacetonglucose wird mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin behandelt u. das amorphe Rk.-Prod. (6-p-Toluolsulfonyl-3-methylmonoacetonglucose?) mittels Natriummethylat in III übergeführt, dann weiter wie Meth. 1.

Versuche. I,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_{11}\text{N}_2$ . Krystalle (aus A.), F.  $81,5-82,5^{\circ}$ .  $[\alpha]_{D^{16}} = -22,7^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 5,8$ ). — II,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$ . Dimorph. Krystalle (aus  $\text{CCl}_4$  + A.), F. 86 bis  $88^{\circ}$ . Krystalle (aus 60% $_{10}$ ig. A.), F.  $106^{\circ}$ .  $[\alpha]_{D^{20}} = -0,4^{\circ}$  (A.;  $c = 4,4$ ). — III,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6$ . Farbloser Sirup,  $[\alpha]_{D^{20}} = -45,9^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 5$ ). — 3,6-Dimethylglucose, F.  $114-115^{\circ}$ ,  $[\alpha]_{D^{20}} = +61,6^{\circ}$  (Gleichgewichtsdrehung in W.). (J. chem. Soc. [London] 1936. 1553—54. Okt. Cambridge, Biochem. Labor.) ELSNER.

L. Zechmeister und I. Pinczési, *Octaacetylchitobiose aus Käfern*. Analog wie Krebs- u. Pilzchitin (vgl. BERGMANN, ZERVAS, SILBERKWEIT, C. 1931. II. 3598; ZECHMEISTER, TÓTH, C. 1931. II. 2886. 1932. I. 1907. II. 3896. 1934. I. 2599) läßt

sich auch das *Chitin* aus den Flügeldecken der Maikäfer (*Melolantha vulgaris*) sowie aus Flügel, Brust u. Kopf von Canthariden (*Lytta vesicatoria*) zu *Chitobioseoctaacetat* (I) abbauen. — Die Flügeldecken von 1150 Maikäfern (95 g) ergaben 22 g Chitin; 10 g hiervon lieferten mit 50 ccm Acetanhydrid + 7 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,07 g I, F. 302° (BERL-Block, korr.),  $[\alpha]_D^{20} = +55^\circ$  (Eisessig). — 560 g käufliche Canthariden ergaben 25 g hellgraues Chitin; das hieraus gewonnene I gab mit Vergleichspräp. eine F.-Depression, es zeigt richtige Konstanten erst nach Hydrolyse mit Natriummethylat u. Reacetylierung mit Pyridin + Acetanhydrid. Direkte Acetolyse von käuflichen Gesamtcanthariden (ohne Isolierung des Chitins) führte zu einer von I verschied. krystallin. *Verb.*, F. 308—310° (korr.). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **242**. 97—99. 3/8. 1936. Pécs [Ungarn], Univ.)

ELSNER.

**Saul M. Trister und Harold Hibbert**, *Untersuchungen über Kohlenhydrate und Polysaccharide*. 52. Darstellung, Trennung und Identifizierung der isomeren Propyliden-, Isobutyliden-, Amyliden- und Dibromäthylidenglycerine und allgemeine Eigenschaften der cyclischen Glycerinacetale. (50. vgl. C. 1936. II. 3674.) Die Kondensation von Propionaldehyd, Isobutylaldehyd, Trimethylacetaldehyd u. Dibromacetaldehyd mit Glycerin wird mit 40%ig. Schwefelsäure als Katalysator bei 90° ausgeführt, wobei die Rk.-Prodd. in jedem Fall aus einem Gemisch von 5—6-gliedrigen cycl. Acetalen bestehen, deren Isomere durch die physikal. Unterschiede ihrer Benzoate getrennt werden. Die Konst. dieser Verbb. wurde durch Verseifung, Methylierung, Hydrolyse u. Isolierung der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Methyläther des Glycerins ermittelt. Diese Meth. versagte bei den Isomeren des Dibromacetaldehyds, bedingt durch den labilen Charakter der Br-Atome in Ggw. von Alkali. Ihre Struktur wurde durch direkte Synth. der 5-gliedrigen benzozylierten Acetale aus Glycerin- $\alpha$ -benzoat u. Dibromacetaldehyd bewiesen. Die erhaltenen physikal. Daten lassen das additionelle Verh., das durch den polaren Charakter bedingt wird, nach Grad u. Charakter der Acetalkondensation erkennen: Zunahme des elektronegativen Charakters bedeutet Zunahme in der Ausbeute an 5-gliedrigen Acetalen u. Abnahme der 6-gliedrigen. — Trimethylacetaldehyd kondensiert sich schnell mit Glycerin ohne Katalysator. Bei niedrigeren Temp. nimmt das Isomerengemisch in Ggw. eines Katalysators an 6-gliedrigen Acetalen zu, in Übereinstimmung mit den Arbeiten von ROON. Ferner bestätigen die Resultate das HIBBERT-MICHAELSche Ringteilungsprinzip (vgl. C. 1936. II. 3674).

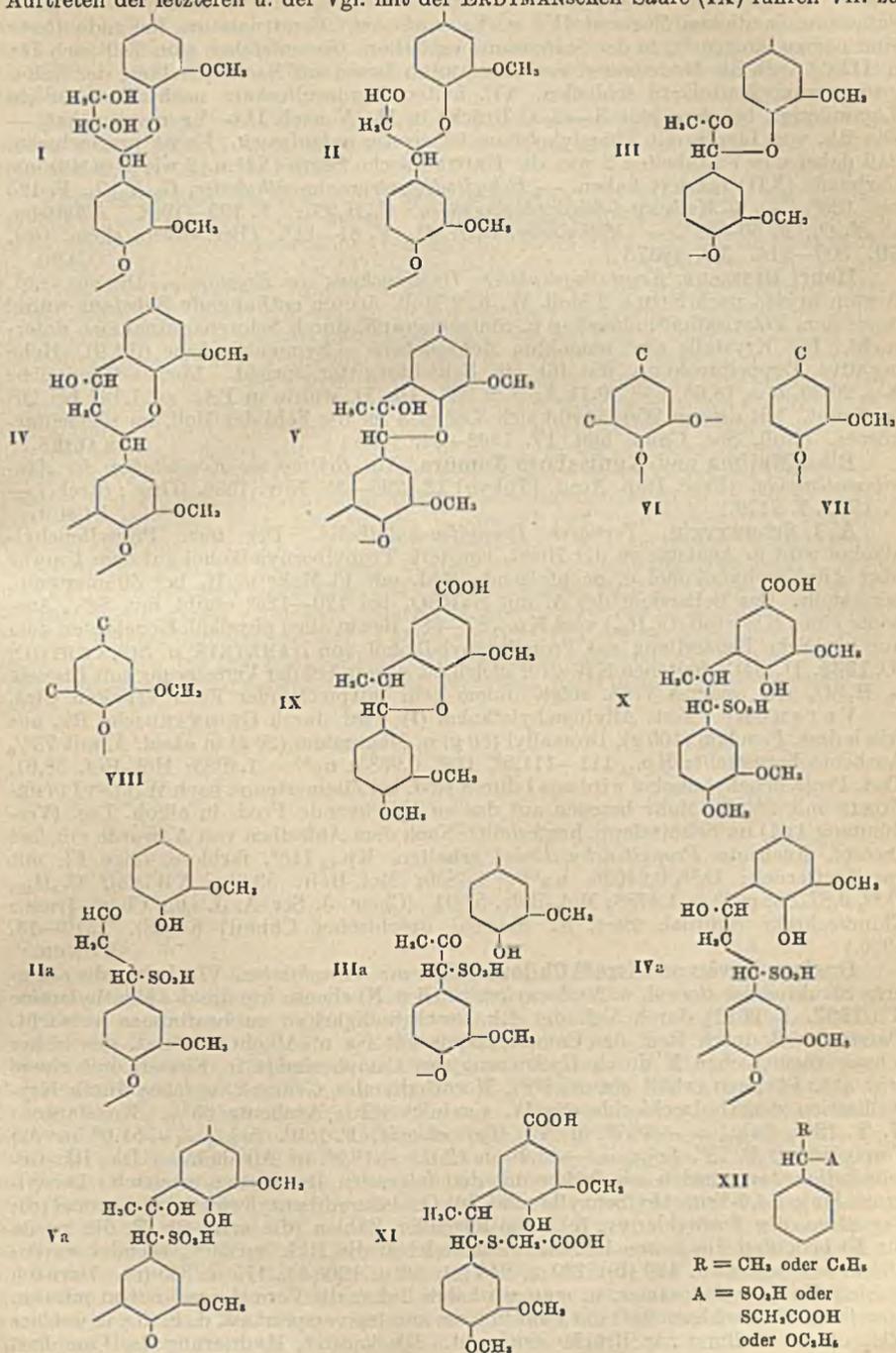
**Versuche.** Zur Darst. der isomeren *Propylidenglycerinacetale* werden frisch dest. Glycerin mit 40%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem W.-Bad u. mit Propionaldehyd 5 Stdn. auf 90° erhitzt. Nach der Extraktion mit Ä. fraktioniert, 80%ig. Ausbeute an gemischtem Acetal. Kp.<sub>10</sub> 80—90°. Benzoylierung: Benzoylchlorid in Pyridin wurde bei —5 bis —10° zu dem ebenfalls in Pyridin gelösten Acetal gegeben u. über Nacht bei 40° stehen gelassen. Aus Lg. rhomb. Platten. *1,3-Propyliden-2-benzoylglycerinacetal*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, F. 74—75°. Im Rückstand *1,2-Propyliden-3-benzoylglycerinacetal*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Kp.<sub>1</sub> 147—149°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,1578, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,1249. Mischungsverhältnis der Acetale: 4:1. — Hydrolyse des *1,2-Propyliden-3-benzoylglycerinacetals* zu *1,2-Propylidenglycerinacetal*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Kp.<sub>3</sub> 70—72°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4424, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,0767, Ausbeute 60%. — Hydrolyse von *1,3-Propyliden-2-benzoylglycerinacetal* zu *1,2-Propylidenglycerinacetal*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Kp.<sub>2</sub> 50—51°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4448, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,0889, Ausbeute 50%. Methylierung des *1,2-Propylidenglycerinacetals* mit Dimethylsulfat u. 30%ig. NaOH 5 Stdn. auf 50—70°. Nach Extraktion mit Ä. *1,2-Propylidenglycerin-3-methyläther*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Kp.<sub>17</sub> 67—69°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4221, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,0001, Ausbeute 55,2%. — Hydrolyse des *1,2-Propylidenglycerinacetal-3-methyläther* nach IRVINE, MC DONALD u. SOUTAR.  $\alpha$ -*Methylglycerin*, Kp.<sub>13</sub> 110°, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4463, d<sub>4</sub><sup>17</sup> = 1,1198, Ausbeute 30%. Hydrolyse von *1,3-Propylidenglycerinacetal-2-methyläther*:  $\beta$ -*Methylglycerin*. Kp.<sub>13</sub> 120—121°, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4505, d<sub>4</sub><sup>17</sup> = 1,1306, Ausbeute 45%. — *Isobutylglycerinacetale*. Ausbeute an isomeren Acetalen 80%. Kp.<sub>12-15</sub> 102—108°. Benzoylierung: Ausbeute an 6-gliedrigen Isomeren 75%. *1,3-Isobutylidenglycerinacetal-2-benzoat*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, F. 73,5°. — *1,2-Isobutylidenglycerinacetal-3-benzoat*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>5</sub> 159—162°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5041, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,0695. Mischungsverhältnis der Isomeren: 3:1. — Hydrolyse zu *1,2-Isobutylidenglycerinacetal*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>2</sub> 69—72°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4428, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1,0456, Ausbeute 60%. *1,3-Isobutylidenglycerinacetal*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>2</sub> 55—56°, aus warmem Lg. nadelförmige Krystalle, F. 38—39°. — Methylierung zu *1,2-Isobutylidenglycerinacetal-3-methyläther*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>15</sub> 70—71°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4246, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,9677, Ausbeute 65%. — *1,3-Isobutylidenglycerinacetal-2-methyläther*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>15</sub> 80—81°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4393, d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,9971, Ausbeute 72,5%. Hydrolyse der isomeren Äther ergab  $\alpha$ -Methylglycerin,

Kp.<sub>13</sub> 110° (50%) u.  $\beta$ -Methylglycerin, Kp.<sub>13</sub> 120—121° (60%). — Die Kondensation von Glycerin mit Isobutyraldehyd mißlang bei Abwesenheit eines Katalysators. — Zur Darst. der *Amylidenglycerinacetale* wurde *Trimethylacetaldehyd* aus Pinacolin, welches zu Brenztraubensäure oxidiert wurde, unter Verwendung von Diphenylamin an Stelle von Anilin mit 40%ig. Ausbeute hergestellt. Die Kondensation mit Glycerin oder Glykol ergab ohne Katalysator *1,2-Amylidenglykol*, Kp.<sub>760</sub> 129—130°,  $n_D^{20} = 1,4147$ ,  $d_4^{20} = 0,9189$ , Ausbeute 54%. — *1,3-Amylidenglykol*, Kp.<sub>760</sub> 148°, Ausbeute 46%. Bei Abwesenheit des Katalysators in 80%ig. Ausbeute Gemisch an isomeren Amylidenglycerinacetalen, Kp.<sub>10</sub> 90—100°. Nach der Benzoylierung: *1,3-Amylidenglycerinacetal-2-benzoat*, aus Lg. nadelförmige Krystalle, F. 93,5°, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. — *1,2-Amylidenglycerinacetal-3-benzoat*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>8</sub> 169°,  $n_D^{25} = 1,4998$ ,  $d_4^{25} = 1,0850$ . — Hydrolyse der isomeren Benzoate zu *1,2-Amylidenglycerinacetal*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>8</sub> 83 bis 84°,  $n_D^{25} = 1,4431$ ,  $d_4^{25} = 1,0168$ , Ausbeute 57%. — *1,3-Amylidenglycerinacetal*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, nadelförmige Krystalle, F. 45°, Ausbeute 56%. — Methylierung der Amylideneacetale zu *1,2-Amylidenglycerinacetal-3-methyläther*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>6</sub> 66—68°,  $n_D^{25} = 1,4278$ ,  $d_4^{25} = 0,9655$ , Ausbeute 75%. — *1,3-Amylidenglycerinacetal-2-methyläther*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>8</sub> 79—81°,  $n_D^{25} = 1,4401$ ,  $d_4^{25} = 0,9947$ , Ausbeute 85%. Hydrolyse der Methyläther zu  $\alpha$ -Methylglycerin, Kp.<sub>13</sub> 110°,  $n_D^{17} = 1,4463$  u.  $\beta$ -Methylglycerin, Kp.<sub>13</sub> 120°,  $n_D^{17} = 1,4505$ . — Zur Darst. der *Dibromäthylidenglycerinacetale* wurde *Dibromacetaldehyd* nach MYLO aus p-Acetaldehyd hergestellt u. mit Glycerin kondensiert: Die isomeren *Dibromäthylidenglycerinacetale* ergaben mit 40%ig. Ausbeute, Kp.<sub>3</sub> 128—138°. Nach der Benzoylierung: *1,3-Dibromäthylidenglycerinacetal-2-benzoat*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, nadelförmige Krystalle vom F. 67,5°. — *1,2-Dibromäthylidenglycerinacetal-3-benzoat*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 167—171°,  $n_D^{25} = 1,5608$ ,  $d_4^{25} = 1,6597$ . Mischungsverhältnis der Isomeren 1:15. — Der Konst.-Beweis der *Dibromäthylidenglycerinacetale* wurde durch Synth. geführt. *1,2-Dibromäthylidenglycerinacetal-3-benzoat* aus  $\alpha$ -Benzoylglycerin (nach FISCHER-BERGMANN), Kp.<sub>4</sub> 167—169°,  $n_D^{27} = 1,5565$ ,  $d_4^{25} = 1,6590$ , Ausbeute 30%. Hydrolyse des 3-Benzoats zu *1,2-Dibromäthylidenglycerinacetal*, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 124—127°,  $n_D^{25} = 1,5423$ ,  $d_4^{25} = 1,8742$ , Ausbeute 43%. — Hydrolyse des 2-Benzoats zu *1,3-Dibromäthylidenglycerinacetal*, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, Kp.<sub>3</sub> 117—119°,  $n_D^{25} = 1,5457$ ,  $d_4^{25} = 2,0251$ , Ausbeute 23%. — Aus den physikal. Eigg. der cycl. Glycerinacetale wird gefolgert: Die Kpp. der 1,2- (5-gliedrigen) u. 1,3- (6-gliedrigen) Verb. liegen beieinander. Die 5-gliedrigen sind Fl. ebenso wie die 6-gliedrigen mit Ausnahme der Isobutyliden- u. Amylidenverb.; das gleiche gilt für die Benzoate. Die Kpp., Brechungsindices u. Dichten der 5-gliedrigen Acetalderivv. der Monomethyläther der Äthylidene, Propylidene u. Amylidene liegen tiefer als die der entsprechenden 6-gliedrigen Isomeren. (Canad. J. Res. 14. Sect. B. 415—26. Dez. 1936. Canada, Mc Gill Univ.)

STENZEL.

Karl Freudenberg, Martin Meister und Erich Flickinger, *Fichtenlignin*. 16. Mitt. über *Lignin*. (15. vgl. C. 1936. II. 1731.) Vff. entwerfen für Fichtenlignin folgendes Bild: Ketten von durchschnittlich 7 Einheiten (einschließlich der Piperonylgruppe) werden zunächst durch Ätherbindung nach Art von I, II u. III gebildet. Das Primärlignin des jungen Holzes stellt vielleicht noch diese Vorstufe dar. Schon im Holze treten Kondensationen nach IV u. V hinzu. Postmortal u. bei chem. Eingriffen können die Carbonyle der Typen II u. III, sowie die endständigen Carbonyle von IV u. V weitere Kondensationen mit der eigenen oder mit fremden Ketten eingehen. — Durch Methylierung u. Oxydation des mit Alkali aufgeschlossenen Lignins wurde u. a. Isohemipinsäure (4%) u. eine höhermol. Säure (3%), die jetzt als *Dehydrodiveratrumsäure* erkannt wurde, erhalten. Aus der Auffindung letzterer Verb. ergeben sich zwei Fragen: 1. Ist die Diphenylbindung dieser Säure im Lignin vorgebildet, oder entsteht sie erst beim Abbau? 2. Entspricht die Isohemipinsäure der Dehydrodiveratrumsäure oder einem mit dieser nicht zusammenhängenden Bestandteil des Lignins? Vff. können die erste Frage nicht endgültig entscheiden. Wahrscheinlich bildet sich die Diphenylbindung bei der Behandlung des Lignins mit der 70%ig. KOH bei 170°. Die Dehydrodiveratrumsäure kann weder aus Ligninsulfosäure, noch aus Ligninthioglykolsäure durch Methylierung u. Oxydation gewonnen werden. Eine Bldg. der Isohemipinsäure aus Dehydrodiveratrumsäure muß definitiv abgelehnt werden. Isohemipinsäure entspringt einer im isolierten Lignin vorgebildeten Anordnung VI. — Äthylierung u. Oxydation des mit Alkali aufgeschlossenen Lignins lieferte *Äthyläthervanillinsäure* (10%). Daraus schließen Vff., daß die 10% Protocatechusäure bei der Alkalischmelze des Lignins oder die Veratrumsäure bei Methylierung u. Oxydation des aufgeschlossenen

Lignins den Anordnungen VII oder VIII entstammen. — Methylierung u. Oxydation von Ligninsulfosäure liefert 1—2% Veratrumsäure u. etwa 1% Isohemipinsäure. Das Auftreten der letzteren u. der Vgl. mit der ERDTMANSchen Säure (IX) führen Vff. zu



der Annahme, daß ein Teil der Sulfogruppen in Ligninsysteme vom Typus IV oder V eingetretten ist unter Ringöffnung, entsprechend der Rk. IX  $\rightarrow$  X der ERDTMANSCHEN Säure. Quantitative Erwägungen zeigen, daß 12—15% der Benzolkkerne der Ligninsulfosäure in diesem Zustand IV a. u. Va vorliegen. Veratrumsäure liefernde Reste sind nur zu einigen % in der Sulfonsäure enthalten. Sie entstehen zum Teil nach IIa u. IIIa. Auch die Modellverss. von HOLMBERG lassen auf Nachbarstellung der Sulfo-Gruppe zum Benzolkern schließen. Vff. halten Ligninsulfosäure nach allem für ein Ligninderiv., bei dem jede 3.—5. O-Brücke in II—V nach IIa—Va reagiert hat. — Die Rk. von Lignin mit Thioglykolsäure ist ebenso aufzufassen. Es ist anzunehmen, daß dabei von 7 Einheiten 2 wie die ERDTMANSCHEN Säure (XI) u. 2 wie HOLMBERGS Carbinole (XII) reagiert haben. — *Dehydrodiveratrumsäureäthylester*,  $C_{22}H_{26}O_8$ , F. 125 bis 126°. — *3-Methoxy-4-äthoxy-benzoesäure*,  $C_{10}H_{12}O_4$ ; F. 195—196°. *Äthylester*,  $C_{12}H_{16}O_4$ , F. 50—51°. — *Methylester*,  $C_{11}H_{14}O_4$ , F. 81—82°. (Ber. dtsch. chem. Ges. 70. 500—514. 3/3. 1937.)

CARO.

**Henri Brasseur**, *Krystallographische Untersuchung von Ergotamin*. Die aus verd. Aceton kryst., nach STOLL 2 Moll. W. u. 2 Moll. Aceton enthaltende Substanz wurde unter dem Polarisationsmikroskop u. röntgenograph. durch Schwenkaufnahmen untersucht. Die Krystalle sind monoklin, Achsenebene = Symmetrieebene (0 1 0). Hohe negative Doppelbrechung, die für ein Schichtengitter spricht. Identitätsperioden:  $a = 20,30$ ,  $b = 18,65$ ,  $c = 10,11$  Å;  $\beta \approx 90^\circ$ . Die D. wurde in Pae. zu 1,197 bei 20° bestimmt. Mit diesem Wert ergibt sich  $3,82 \approx 4$  für die Zahl der Moll. im Elementarkörper. (Bull. Soc. Chim. biol. 17. 1462—64. 1935.)

SKALIKS.

**Riko Majima und Kunisaburo Tamura**, *Ein Beitrag zur Konstitution der Akonitumalkaloide*. (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 12. 235—38. Nov. 1936. [Orig.: dtsch.] — C. 1937. I. 2179.)

BUSCH.

**A. I. Schawrygin**, *Tertiärer Propylfenchylalkohol*. Der tert. Propylfenchylalkohol wird in Analogie zu der Herst. von tert. Propylbornylalkohol auf dem Umweg über Allylfenchylalkohol u. nachfolgende Red. mit Pt-Mohr u.  $H_2$  bei Zimmertemp. hergestellt. Das Behandeln des A. mit  $NaHSO_4$  bei 120—125° ergibt mit 88% Ausbeute einen KW-stoff ( $C_{13}H_{22}$ ) vom Kp. 127—128°, der in allen physikal. Konstanten dem durch gleiche Behandlung aus Propylbornylalkohol von NAMETKIN u. SCHAWRYGIN (C. 1935. II. 54) erhaltenen KW-stoff gleich ist u. nur bei der Veresterung mit Eisessig u.  $H_2SO_4$  ein anderes Verh. zeigt, indem kein entsprechender Ester erhalten wird.

**Versuche**. Tert. Allylfenchylalkohol (I) wird durch GRIGNARDSCHEN Rk. aus frisch dest. Fenchon (100 g), Bromallyl (80 g) u. Magnesium (20 g) in absol. Ä. mit 73% Ausbeute hergestellt; Kp. 111—111,5°,  $D_4^{20}$  0,9585;  $n_D^{20} = 1,4923$ ; Mol.-Ref. 58,81. Tert. Propylfenchylalkohol wird aus I durch Red. bei Zimmertemp. nach WILSTÄTER-FOKIN mit 2% Pt-Mohr bezogen auf das zu hydrierende Prod. in alkoh. Lsg. (Verdünnung 1:1) im Schüttelapp. hergestellt. Nach dem Abtreiben von A. wurde mit fast theoret. Ausbeute *Propylfenchylalkohol* erhalten. Kp. 118°, farblose, ölige Fl. mit spezif. Geruch;  $D_4^{20}$  0,94626,  $n_D^{20} = 1,4830$ ; Mol.-Ref. 59,20. *KW-stoff*  $C_{13}H_{22}$ ,  $D_4^{20}$  0,87186;  $n_D^{20} = 1,4788$ ; Mol.-Refr. 57,94. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 6 (68). 1310—13. 1936.)

FÜNER.

**Gustave Vavon und Israël Chilouet**, *Über die Bornylamine*. Vff. haben die räumliche Struktur des *Bornyl-* u. *Neobornylamins* (B u. N) ebenso wie die der Menthylamine (C. 1937. I. 2612) durch Vgl. der Rk.-Geschwindigkeiten zu bestimmen versucht. Darst. des B durch Red. des Campheroxims mit Na u. Alkohol. Darst. des bisher schwer zugänglichen N durch Hydrierung des Campherimids in Eisessig mit einem schr akt. Pt; man erhält ein ca. 90% N enthaltendes Gemisch, welches durch Kristallisation des Hydrochlorids aus W. gereinigt wird; Ausbeute 65%. Konstanten: N. F. 186°,  $[\alpha]_{578} = -48,7^\circ$  in A.; *Hydrochlorid*, F. 189°,  $[\alpha]_{578} = -51,0^\circ$  in A.; *Formylderiv.*, F. 73°,  $[\alpha]_{578} = -46,7^\circ$  in Chlf.,  $-19,3^\circ$  in Alkohol. — Die Rk.-Geschwindigkeiten wurden wie früher mit den folgenden Reagenzien ermittelt: Benzylbromid (a); 2,4,6-Trimethylbenzylbromid (b); Oxalsäuredibenzylester (c); Piperonal (d); Verseifung der Formylderiv. (e). Die folgenden Zahlen (die erste für B, die zweite für N) bedeuten die Zeiten in Min., nach welchen die Rkk. zu 50% beendet waren: 290 u. 350 (a); 85 u. 120 (b); 180 u. 240 (c); 82 u. 120 (d); 175 u. 355 (e). Darnach reagiert N immer langsamer, u. man wird ihm daher die Formel zuschreiben müssen, in welcher die Nachbarschaft der Funktion am meisten versperrt ist, d. h. die, in welcher  $NH_2$  die cis-Stellung zur Brücke einnimmt. Die katalyt. Hydrierung des Campher-

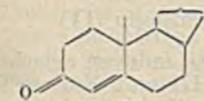
oxims u. -imids zu N führt zu demselben Schluß. — N ist also das exo-Isomere, B das endo-Isomere. Diese Strukturen entsprechen denen, welche VAVON u. PEIGNIER (C. 1926. II. 1413) dem Isoborneol u. Borneol erteilt haben. Sie sind umgekehrt den bisher auf Grund der leichten Dehydratisierung des Isoborneols angenommenen Strukturen. Der Befund der Vff. wird durch die Unterss. von ASAHINA u. Mitarbeitern (C. 1936. I. 3341 oben u. früher) bestätigt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 53 bis 55. 4/1. 1937.)

LINDENBAUM.

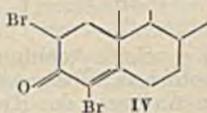
Gust. Komppa, *Untersuchungen in der Norcamphergruppe*, Kurze Zusammenfassung der C. 1935. I. 405. 3940. II. 1029 referierten Arbeiten. (Congr. int. Chim. pura apl. 9. IV. 321—22. 1934.)

OSTERTAG.

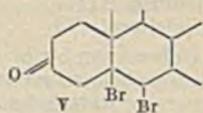
Elisabeth Dane, Yu Wang und Walter Schulte, *Die Einführung von Doppelbindungen in Gallensäuren und Sterine*. I. Die Bromierung der 3-Ketocholansäure und des Cholestenons. 3-Ketocholansäure (I) liefert mit Brom die 3-Keto-4-bromcholansäure, die mit KOH in Methanol in die 4-Oxy-3-ketocholansäure, mit sd. Pyridin in die 3-Keto- $\Delta_3$ -cholensäure (II) übergeht. Da II in Ring A u. B die Konst. des Cholestenons (III) besitzt, haben Vff. weitere Unterss. an diesem leichter zugänglichen Material angestellt. Die Bromierung von III verläuft unter Abspaltung von viel HBr u. ist sehr abhängig von den Bedingungen. Isoliert wurde eine Dibromverb., F. 203°, der Formel  $C_{27}H_{42}OBr_2$  (1 F) (IV) oder  $C_{27}H_{40}OBr_2$  (2 F); RUZICKA u. Mitarbeiter (C. 1937. I. 626) erhielten ein Dibromcholestenon vom F. 177—178°, bzw. 184—185°, dem sie ebenfalls die Konst. IV zuschrieben. — Das 5,6-Dibromcholestanon (V), das durch Oxydation von Cholesterindibromid entsteht, liefert mit Na-Acetat in sd. A. in guter Ausbeute das 6-Bromcholestenon (VI), das schon INHOFFEN (C. 1936. II. 3118) durch Bromieren von Acetylcholestenon u. RUZICKA (l. c.) in schlechter Ausbeute durch Kochen von V mit K-Acetat in W.-Bzl. erhielten. Beim Kochen von V oder VI mit 0,1-n. alkoh. HCl entsteht Cholestandion, das RUZICKA aus V mit K-Acetat in sd. Eisessig erhielt. Durch Einw. von  $AgNO_3$  in Pyridin bei Zimmertemp. — diese Meth. erscheint allg. vorteilhaft — wird aus VI HBr abgespalten unter Bldg. des Cholestandienons,  $C_{27}H_{42}O$  (VII) — isoliert als Semicarbazon u. Oxim —, dessen Spektr. die Konjugation der F beweist. Während Pyridin allein bei Zimmertemp. auf VI kaum einwirkt, findet beim Kochen eine komplizierte Rk. statt, bei der hauptsächlich ein Kondensationsprod. (VIII) mit Pyridin, F. 276°, dagegen VII nur nebenher entsteht. Methanol. KOH führt VI in die Oxyverb. IX über.



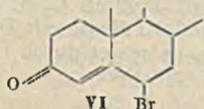
II, III



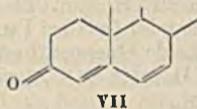
IV



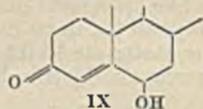
V



VI Br



VII



IX OH

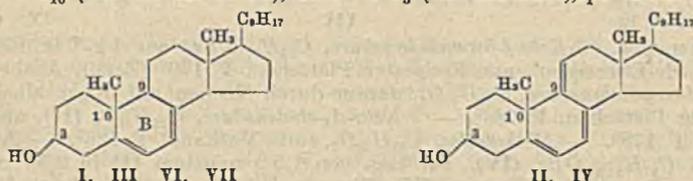
Versuche. 3-Keto-4-bromcholansäure,  $C_{24}H_{37}O_3Br$ , aus 1 g I in Eisessig mit 3 ccm 2-n. Br-Eisessigsig., aus Essigester Plättchen, F. 179° (Zers.), Ausbeute 35%. — 3-Keto-4-oxycholansäure,  $C_{24}H_{38}O_4$ , daraus durch Kochen mit 5%/ig. alkoh. NaOH, aus Eisessig Plättchen, F. 186°. — 3-Keto- $\Delta_3$ -cholensäure,  $C_{24}H_{36}O_3$  (II), aus Eisessig Plättchen, F. 178°. — Methylester,  $C_{25}H_{38}O_3$ , aus Methanol F. 126°. — 2,4-Dibromcholestenon,  $C_{27}H_{42(40)}OBr_2$  (IV), zur Lsg. von 1,5 g reinstem III in 2,5 ccm Chlf. + 20 ccm Eisessig + einige Tropfen HBr-Eisessig bei Zimmertemp. in 20 Min. unter Rühren Lsg. von 2,07 g Brom (3,3 Mol) zutropfen. Nach 24 Stdn. 1,3 g Krystalle abfiltrieren, aus Eisessig F. 190—191°, durch fraktionierte Adsorption an  $Al_2O_3$  steigt F. auf 203°. Bromierung in Eisessig allein liefert tiefer schmelzende Gemische. — 6-Bromcholestenon,  $C_{27}H_{43}OBr$  (VI), aus V mit Na-Acetat in sd. absol. A., aus A. oder Aceton Nadeln, F. 132°, Ausbeute 82%. — 3,6-Cholestandion,  $C_{27}H_{44}O_2$ , F. 170°, Ausbeute 70%. — Disemicarbazon,  $C_{28}H_{50}O_2N_6$ , F. 203° (Zers.). — Semicarbazon von VII,  $C_{28}H_{45}ON_3$ , 1 g VI steht mit 20 ccm 6%/ig.  $AgNO_3$ -Lsg. in Pyridin 48 Stdn. bei Zimmertemperatur. Ansäuern, ausäthern, mit Semicarbazidacetat kochen, amorphes Nd. mit absol. Ä. waschen, in heißem Bzl. lösen, mit PAc. fällen, aus Chlf.-Methanol u. A. farblose Blättchen, F. 228° (Zers. ab 218°). — Oxim von VII,  $C_{27}H_{43}ON$ , F. 179°. — Kondensations-

sationsprod. VIII,  $C_{32}H_{28}ONBr$ , aus VI in sd. Pyridin, mit viel absol. Ä. waschen, aus Methanol mit Ä. fällen, aus Methanol F. 276°, red. Permanganat, gibt mit schwachem Alkali Rötfarbung, entsteht auch durch langes Kochen mit V mit Pyridin in schlechter Ausbeute. Aus der Mutterlauge wurde etwas VII als *Oxim* isoliert. — *Semicarbazon* von IX,  $C_{30}H_{17}O_2N_3$ , 6 g VI mit 480 ccm 0,1-n. methanol. KOH 3 Stdn. stehen lassen, mit verd.  $H_2SO_4$  ansäuern, ausäthern, mit Semicarbazidacetat in absol. A. kochen, mit W. fällen, mit Ä. waschen, aus Chlf.-Ä. u. A. Prismen, F. 222° (Zers.). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 245. 80—88. 22/12. 1936. München, Univ.) LÜTTRINGHAUS.

A. Windaus und K. Dimroth, *Die Konstitution des Lumisterins und der Erhitzungsprodukte des Vitamins D<sub>2</sub> (Calciferols)*. Durch Einw. von Mercuriacetat wird Ergosterin (I) zum Dehydroergosterin (II) dehydriert; die neue  $\equiv$  liegt zwischen C<sub>9</sub> u. C<sub>11</sub> (M. MÜLLER, C. 1935. I. 3674. II. 861). Das erste Bestrahlungsprod. von I, das Lumisterin (III), liefert dabei analog ein Dehydrolumisterin (IV) mit fast dem gleichen Spektr. wie II; es ist mit diesem strukturident. u. nur stereoisomer. III geht bei Weiterbestrahlung in Vitamin D<sub>2</sub> (Calciferol) (V) über, wobei Ring B geöffnet u. eine neue  $\equiv$  gebildet wird. Beim Erhitzen von V wird Ring B wieder geschlossen unter Bldg. von *Pyrocalciferol* (VI) u. *Isopyrocalciferol* (VII) (BUSSE, C. 1933. I. 2574). Da diese Erhitzungsprodd. wieder nahezu das gleiche Spektr. besitzen wie I u. III, schlossen Vff. auf nahe konstitutionelle Verwandtschaft dieser 4 Sterine, zumal M. MÜLLER schon zeigte, daß ihnen das gleiche Skelett wie I zukommt; auch die  $\equiv$  in der Seitenkette liegt bei allen an C<sub>22</sub>—C<sub>23</sub>. Um die Lage der beiden übrigen  $\equiv$  zu ermitteln, haben Vff. VI u. VII ebenfalls mit Hg<sup>II</sup>-Acetat dehydriert. VI ging dabei in IV, VII in II über. Daraus folgt, daß die beiden konjugierten  $\equiv$  in VI u. VII die gleiche Lage haben wie in I u. III; sie haben alle 4 gleiche Struktur u. stellen die 4 durch die Asymmetrie von C<sub>9</sub> u. C<sub>10</sub> möglichen Diastereomeren dar, u. zwar muß VI an C<sub>10</sub> die gleiche Anordnung der Substituenten haben wie III, VII die gleiche wie I. In II u. IV ist die Asymmetrie an C<sub>9</sub> aufgehoben, sie sind nur an C<sub>10</sub> epimer. In V ist die Asymmetrie an C<sub>9</sub> u. C<sub>10</sub> gelöscht, beim therm. Ringschluß zu VI u. VII tritt sie wieder auf. Bezeichnet man willkürlich die Konfiguration von I an C<sub>9</sub> u. an C<sub>10</sub> mit +, so ergibt sich folgendes Schema für die 4 Diastereomeren:

	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>		C <sub>10</sub>	
Ergosterin (I) . . . . .	+	+	} Dehydroergosterin II	+	
Isopyrocalciferol (VII) . . . . .	—	+		} Dehydrolumisterin (IV)	—
Lumisterin (III) . . . . .	+(?)	—			
Pyrocalciferol (VI) . . . . .	—(?)	—			

Unbewiesen bleibt die mit (?) versehene Anordnung; wäre sie indessen umgekehrt wie angegeben, so müßte beim photochem. Übergang von I in III an 2 Zentren Epimerisierung stattfinden. Eine ster. Änderung des Hydroxyls an C<sub>3</sub> scheint bei keiner der beschriebenen Umwandlungen zu erfolgen. Stehen das Hydroxyl an C<sub>3</sub> u. das Methyl an C<sub>10</sub> in *cis*-Stellung zueinander (wie bei I u. VII), so findet Fällung mit Digitonin statt; sie bleibt aus, wenn beide Gruppen in *trans* stehen, entweder durch Umlagerung an C<sub>10</sub> (wie bei III u. VI), oder an C<sub>3</sub> (wie bei den „*epi*“-Derivv.).



Versuche. Dehydrierung von VII: a) 400 mg Acetat von VII in 5 ccm Chlf, mit 920 mg Hg<sup>II</sup>-Acetat in 20 ccm Eisessig 17 Stdn. schütteln, Filtrat mit W. fällen. ausäthern; aus Aceton F. 146°, ident. mit *Dehydroergosterinacetat*,  $C_{30}H_{44}O_2$ ; b) zur Lsg. von 5,25 g Acetat von VII in 150 ccm Chlf. bei 0° in 30 Min. Lsg. von Benzopersäure mit 0,193 g (im Original versehentlich mg) akt. O geben, 12 Stdn. bei 5°, 5 Stdn. bei 20° lassen, mit Soda u. W. waschen. Nach Abdampfen aus Aceton Tafeln, F. 146°,  $[\alpha]_D^{25} = +232,4^0$  (1,1% in Chlf.); die Identität mit *Dehydroergosterinacetat* ergibt sich weiter aus

\*) Siehe nur S. 3354 ff., 3370.

\*\*) Siehe auch S. 3360 ff., 3367, 3422, 3424.

Absorptionsspektr. u. photochem. Dehydrierung zu *Dehydroergopinakonacetat*,  $C_{60}H_{86}O_4$ , F. 190—191°. — Dehydrierung von VI: 2 g Acetat von VI mit 4,6 g Hg<sup>II</sup>-Acetat behandeln wie oben, Nadeln aus Essigester-Methanol, F. 141—142°,  $[\alpha]_D^{19} = +230^\circ$  (1,3% in Chlf.), in allen Eig. ident. mit *Dehydrolumisterinacetat*,  $C_{30}H_{44}O_2$ , gibt mit Acetat von II F.-Depression; bei photochem. Dehydrierung liefert es ein *Pinakonacetat*,  $C_{60}H_{86}O_4$ , F. 190—191°, das mit dem obigen vom gleichen F. eine Depression gibt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 70. 376—379. 10/2. 1937. Göttingen, Univ.) LÜTTRINGHAUS.

**Toshitake Imai**, *Konstitution des Oryzanins (Vitamin B<sub>1</sub>)*. Vf. hat (C. 1936. I. 4446) für *Vitamin B<sub>1</sub>* (I) u. *Thiochrom* (II) Formel aufgestellt, die zwischen Thiazol- u. Pyrimidinkern eine CH<sub>2</sub>-Gruppe enthalten. Die Richtigkeit dieser Annahme, sowie die Pyrimidierung der Methylgruppe an C<sub>2</sub> des Pyrimidinkerns (Vf. nahm früher C<sub>4</sub> an) haben ANDERSAG u. WESTPHAL (vgl. GREWE, C. 1936. II. 3119, dort auch die Formeln für I u. II) u. WILLIAMS (C. 1936. II. 1355) synthet. bewiesen. Vf. erhielt durch Sulfittabbau von I in fast quantitativer Ausbeute *2-Methyl-4-aminopyrimidin-5-methylsulfonsäure* (GREWE, l. c.) u. *4-Methyl-5-(β-oxyläthyl)-thiazol* (BUCHMAN, WILLIAMS, KERESZTESY, C. 1936. I. 1029). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 243. II. 14/10. 1936. Dairen, Südmandschurei, Hospital.) LÜTTRINGHAUS.

**Burckhardt Helferich und Otto Peters**, *Eine neue Ascorbinsäuresynthese. Aldosen* lassen sich in alkal. Milieu bei Ausschluß von Sauerstoff mit *Glyoxylsäureester* zu der um 2 C-Atome reicheren Ascorbinsäure kondensieren. Statt der freien Aldosen können auch deren Acetylderiv. oder mit bes. Erfolge die *acetylierten Cyanhydrine* zur Kondensation verwendet werden. — *d-Xyloascorbinsäure*: durch 5 Min. langes Kochen von 1 Mol Tetracetyl-d-threosecyanhydrin mit 2 Mol Glyoxylsäureester in Methanol in Ggw. von 3 Mol Natriummethylat unter Ausschluß von Sauerstoff. — *Vitamin C*: analog mit der l-Verbindung. (Ber. dtsh. chem. Ges. 70. 465—68. 3/3. 1937.) CARO.

**W. C. G. Baldwin**, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen. Das erste Oxydationsprodukt der Ascorbinsäure*. Das durch Umsetzung von *Ascorbinsäure* mit einem Überschuß von neutralem Na-Hypochlorit erhaltene *2,3-Diketogulonolacton* zeigt ebenso wie sein Na-Salz einfache Rotationsdispersion. Es wurde auch die Mutarotation des Lactons in W. gemessen. (J. chem. Soc. [London] 1937. 125—27. Jan. Cambridge u. Heidelberg.) BERSIN.

**W. W. Ssadirow, R. G. Kristallinskaja, J. W. Lindquist-Ryssakowa und W. N. Menschikowa**, *Der Einfluß des Temperaturregimes bei der Aufspaltung von Protein im Autoklaven auf die Zusammensetzung des Spaltungsproduktes*. (Biochim. [russ.: Biochimija] 1. 359—73. 1936. — C. 1936. I. 4738.) BERSIN.

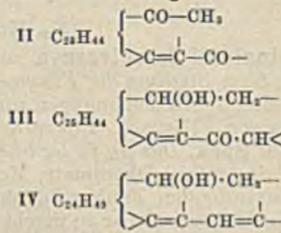
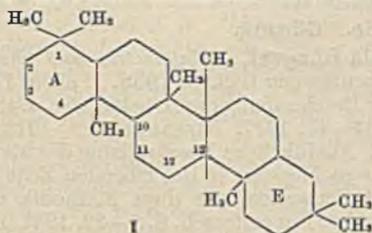
**H. Mark und H. Philipp**, *Die Struktur der Proteine im Lichte der Röntgenstrahlen*. Überblick über die Fortschritte in der Strukturforschung der Eiweißstoffe bis etwa 1935, welche größtenteils durch die röntgenograph. Arbeiten von ASTBURY (vgl. bes. C. 1931. II. 655. 1934. I. 2059. 1935. I. 2507. II. 1730. 3395. 3724) erzielt wurden. (Naturwiss. 25. 119—24. 19/2. 1937. Wien.) HALLE.

**George L. Clark und John H. Shenk**, *Röntgenographische Untersuchungen kugelförmiger Proteine. I. Eieralbumin*. Krystallines *Eieralbumin* nach SÖRENSEN ist nur feucht unter Mutterlauge stabil. Es besteht aus kleinen, sehr zerbrechlichen Stäbchen, (Mikrophotographie) u. gibt, feucht mit Röntgenstrahlen aufgenommen, ein Krystallpulverdiagramm mit scharfen Interferenzringen. Die Netzebenenabstände sind: 57,0, 39,0, 21,3, 11,8 Å. An der Luft trocknet es, u. mit dem W. verlieren die Krystalle auch ihre Gestalt u. Struktur. Man erhält nunmehr nur ein Röntgendiagramm mit zwei diffusen Ringen, die im Krystalldiagramm nicht zu sehen sind. Dieses Diagramm ist typ. für die amorphen Proteine; die beiden Ringe entsprechen Abständen von 10 Å (Länge der Seitenketten) u. 4,6 Å (Dicke der Hauptpolypeptidkette). Denaturierung durch Fällung der Lsg. des kryst. Eieralbumins gibt Proben, die (lufttrocken) im wesentlichen das „amorphe“ Röntgendiagramm geben, nur mit Abweichungen in der Schärfe der Ringe. Als Fällungsmittel dienen Salzlgg. (FeCl<sub>3</sub>, CuNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>, Hg-Salz), Pikrinsäure u. Wolframsäure, die sämtlich keine größere Abweichung im Röntgendiagramm bedingen; ferner Trichloressigsäure, A., Aceton u. Formalin, die eine Verschärfung der Interferenzen (bes. der von 4,6 Å) hervorbringen. Dieselbe Verschärfung wird durch Hitzedenaturierung erreicht, außerdem zeigen die Prodd. dann noch eine dritte schwache Interferenz von 3,6 Å, bes. deutlich, wenn bei p<sub>H</sub> = 3 erhitzt u. durch Zugabe von KOH gefällt wird. Dieser Abstand könnte der Länge des Aminosäurerestes in der Hauptkette entsprechen. Weitere Einzelheiten u. allg. zusammenfassende Be-



Erwärmen der Eisessigsig. von V mit rauchender HNO<sub>3</sub> ergibt 2 *Verbb.* C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>NBr<sub>4</sub>, gelblichweiße Nadelchen vom F. 290° bzw. farblose Nadelchen vom F. 276° (Zers.). — Erhitzen von V in Eisessig mit Na-Acetat lieferte eine *Verb.* C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>, gelblichweiße Nadeln (aus Acetonitril), F. 200°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -13,18° (Pyridin), höchster bisher beobachteter Wert in Pyridin -14,07°; mit Ag-Acetat Krystalle derselben Zus. vom Zers.-Punkt um 205° u. stärkerer Linksdrehung (bisheriger Höchstwert -32,86°). (Liebig Ann. Chem. 528. 39—57. 1/3. 1937. Frankfurt a. M., Univ.) BEHRLE.

**F. S. Spring** und **T. Vickerstaff**, *Die Resinole. 4. Die Struktur von α-Amyrenol.* (3. vgl. C. 1935. I. 731.) Zur Rationalisierung der Nomenklatur werden alle Derivv. der Amyrine auf die unbekanntens gesätt. KW-stoffe α- u. β-Amyran bezogen; die in der Natur vorkommenden monoäthenoiden Alkohole (α- u. β-Amyrin) werden als α- u. β-Amyrenol, α- u. β-Amyronoxyd I u. II (3. Mitt.) als α- u. β-Amyrenonoxyd I u. II bezeichnet usw. — Nach den bisherigen Ergebnissen wird α-Amyrenol (α-Amyrin) am besten ausgedrückt durch das C-Skelett der pentacycl. Triterpene I, in dem sich eine sek. OH-Gruppe u. eine Doppelbindung, die zwischen C<sub>10</sub> u. C<sub>11</sub> oder C<sub>12</sub> u. C<sub>13</sub> liegt, befinden. — Eine analyt. Unters. von α-Amyrenonoxyd I (3. Mitt.) u. seinen Verwandten hat gezeigt, daß seine Zus. C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> u. nicht C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> ist, es stellt ein α-Amyrendion (II) dar. — Ebenso hat α-Amyrenoloxyd (VESTERBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. 24 [1891]. 2836) die Zus. C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> u. nicht C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>. Es enthält eine Carbonylgruppe u. ist daher als α-Amyrenonol (III) zu bezeichnen. Ein besseres Verf. zur Darst. von III beruht auf der Oxydation von α-Amyrenylbenzoat mit CrO<sub>3</sub>-Eisessig zu α-Amyrenonylbenzoat, Krystalle, F. 266°, u. Verseifung desselben mit 12%<sub>ig.</sub> alkoh. KOH (20 Stdn. Kochen) zu III, Nadeln, F. 208°, dessen für ein α,β-ungesätt. Keton charakterist. UV-Absorption in A. gemessen wurde. Dehydratation von III durch Kochen mit PCl<sub>5</sub> in Lg. ergab α-Amyradienon I, Nadeln (aus A.), F. 197°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +166° (Chlf.), u. aus der alkoh. Mutterlauge α-Amyradienon II, Prismen, F. 156°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +153° (Chlf.). — Die Carbonylgruppe ist inakt. gegen die gewöhnlichen Ketonreagenzien, ihre Ggw. ergibt sich aus der Red. von III mit Na u. Amylalkohol, das dabei übergeht in *Dehydro-α-*



amyrenol, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O (IV), das schon von JACOBS u. FLECK (C. 1930. II. 3776) als Dehydro-α-amyran beschrieben ist, Benzoat, C<sub>37</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>, F. 174°. Oxydation mit CrO<sub>3</sub> führt zu *Dehydro-α-amyrenon*, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O, F. 135—137°, dem Dehydro-α-amyron von JACOBS u. FLECK (l. c.); *Oxim*, F. 235°. — *Dehydro-α-amyrenylacetat*, C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln, F. 170°. Daraus mit Perbenzoesäure *Dehydro-α-amyrenylacetatoxyd*, C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>, Nadeln, F. 192°, was die ungesätt. Natur von α-Amyrenol bestätigt. — Dehydrierung von α-Amyrenol mit Se bei 350° (40 Stdn.) führt zu *1,2,7-Trimethylnaphthalin (Sapotalin)*, Pikrat, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 129,5—130°; *1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin*, Pikrat, F. 156°; *1,5,6-Trimethylnaphthol-(2)*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O, F. 155°, u. den KW-stoff C<sub>25</sub>H<sub>20</sub> (?) (*Trimethylpicen*-?), Nadeln, F. 306° (vgl. auch RUZICKA u. MÖRGLI, C. 1936. I. 4303), dessen Bldg. beweist, daß α-Amyrenol die Hydropicenstruktur von Oleanolsäure u. Hederagenin hat. (J. chem. Soc. [London] 1937. 249—52. Febr. Manchester, Univ.) BEHRLE.

**J.-A. Hall** und **O. Gisvold**, *Die chemischen Bestandteile der slash-pine (Pinus Caribaea, Morelet)*. Krit. Wiedergabe der C. 1936. I. 4020 referierten Arbeit durch L. GÉNEVOIS. (Bull. Inst. Pin [3] 1936. 256—58. Nov./Dez.) BEHRLE.

Ludwig Gattermann, Laboratory methods of organic chemistry; rev. by Heinrich Wieland; tr. from the German by W. Mc Cartney. New York: Macmillan. 1937. (451 S.) 8°. 4.50. [russ.] Pawel Polijewkowsch Schorygin, Chemie der Cellulose. Moskau: Onti. 1936. (419 S.) Rbl. 6.—

N. V. Sidgwick, The Organic chemistry of nitrogen. New ed., rev. and rewritten by T. W. J. Taylor and W. Baker. London: Clarendon Pr. 1937. (610 S.) 25 s.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

**Avery A. Morton, Charles F. Branch und Daniel B. Clapp**, *Die Erzeugung von Krebs durch andere Kohlenwasserstoffe als solche des Phenanthrenitypus*. (Vgl. C. 1936. I. 575.) Die bis jetzt bekannten krebserregenden Stoffe von COOK u. Mitarbeitern besaßen entweder ein kondensiertes Ringsystem von 4 oder 5 Ringen oder ein Phenanthrenskelett. Vff. untersuchten Stoffe auf ihre Krebswirksamkeit, die diesen beiden Bedingungen nicht genügten. Die zuerst geprüften KW-stoffe, die chem. wenig reaktionsfähig sind, sind symm. Triphenylbenzol u. Tetraphenylmethan. Die wöchentliche Injektion einer Benzollsg. des Triphenylbenzols führte bei einem Stamm von Mäusen, die leicht zur Bldg. von spontanen Mammatumoren bei den Weibchen neigten, zur Bldg. von Fibrosarkomen bei 10—20% der Tiere innerhalb von 250 Tagen. Verss., bei denen die Tiere mit einer Benzollsg. von Triphenylbenzol gepinselt wurden, ergaben bis jetzt noch kein positives Resultat; sie werden noch fortgesetzt. Die Pinselung mit Tetraphenylmethanlsg. ergab bei etwa einem Drittel der Tiere nach 160—196 Tagen Papillomata, nach 319—351 Tagen entwickelten sich diese größtenteils zu Epitheliomata. Der zu diesen Verss. benutzte Stamm war frei von spontanen Tumoren. Beide neuen krebserregenden Substanzen besitzen eine geringere Wirksamkeit als 1,2,5,6-Dibenzanthracen. Ihre einzige Ähnlichkeit mit den bisher bekannten krebswirksamen Stoffen besteht darin, daß sie 4 Benzolringe enthalten. Weitere ähnliche Stoffe sollen noch untersucht werden, wie Triphenylbenzol, Trinaphthylbenzol, Hexaphenylbenzol u. Hexaphenylbiphenyl. (Amer. J. Cancer 26. 754—60. 1936. Massachusetts Inst. of Technol., Evans Memorial Hosp. u. Res. Labor. of Org. Chem.) SCHMIDT-THOMÉ.

Walter Gisinger, *Lexikon medizinischer Fachausdrücke. Bezeichngn. f. Körperorgane, Krankheiten, ärztl. Hilfeleistgn. Medikamente usw.* 4. erw. Aufl. Bern: Bähler. 1937. (48 S.) kl. 8°. Fr. 1.—

E<sub>2</sub>. Enzymologie. Gärung.

**Motnahalli Sreenivasaya und Kamala Bhagvat**, *Dilatometrie und ihre Anwendung beim Studium der Enzyme*. Zusammenfassung (vgl. C. 1935. I. 3565. II. 235) mit genauer, durch Zeichnungen unterstützter Beschreibung der Arbeitsweise u. theoret. Erörterungen. (Ergebn. Enzymforsch. 6. 234—43. 1937. Bangalore.) HESSE.

**Josef Spek**, *Das pH in der lebenden Zelle*. Ausführliche Beschreibung der Methodik von colorimetr. u. elektrometr. Methoden zur pH-Messung in der lebenden Zelle u. der dabei auftretenden Fehlermöglichkeiten mit Hinweisen, wie diese Methodik für die Enzymforschung nutzbar zu machen ist. (Ergebn. Enzymforsch. 6. 1—22. 1937. Heidelberg.) HESSE.

**K. F. Bonhoeffer**, *Fermentreaktionen in schwerem Wasser*. Das hierüber veröffentlichte Vers.-Material ist sehr widerspruchsvoll, so daß einer Beschreibung einzelner Fermentrkk. in schwerem W. noch die Unterlagen fehlen. Es wird daher nur allg. erörtert, welche Einfl. nach den allg. Erfahrungen, die über Rkk. in D<sub>2</sub>O vorhanden sind, auch bei Fermentrkk. sich geltend machen müssen u. wieweit diese Einfl. heute bereits nachweisbar sind. (Vgl. C. 1936. I. 2116 u. 1934. I. 3428.) (Ergebn. Enzymforsch. 6. 47—56. 1937. Leipzig.) HESSE.

**Keita Shibata und Yasuo Tazawa**, *Über die Aufspaltung der Peptidringe durch Proteinasen*. Die früheren Ergebnisse der Vff. (C. 1935. I. 3429) lassen darauf schließen, daß die Proteinasen als *Cyclopeptidasen* anzusehen sind, u. daß folglich die durch dieselben Enzyme aufschließbaren Proteine prim. aus Ringpeptiden aufgebaut sein müssen. Es wird darauf hingewiesen, daß die Affinität der Proteinasen zu den künstlichen niedermol. Substraten eher kleiner sein dürfte als zu natürlich koll. Eiweißkörpern, auf welche die genannten Enzyme eigentlich eingestellt sind. Zum Nachweis der Peptidringspaltung muß daher stets eine viel größere Enzymmenge angewendet werden als zu einer deutlichen Eiweißhydrolyse genügt. Auf die Nichtberücksichtigung dieses Umstandes werden die abweichenden Ergebnisse anderer Forscher (z. B. WALDSCHMIDT-LEITZ, C. 1937. I. 1172; GREENSTEIN, C. 1936. I. 4149) zurückgeführt. Vff. zeigen, daß Glycyl-d-glutaminsäureanhydrid mit 10 mg Trypsin zu 90% gespalten wird, während bei 1 mg Trypsin kaum eine Spaltung eintritt; dagegen ist die Hydrolyse von Gelatine bereits mit 0,1 mg Trypsin deutlich nachweisbar. Entsprechend verhalten sich Papain u. Pepsin. — Die pH-Optima für Peptidringspaltung durch die Protein-

asen *Trypsin* (*Glycyl-d-glutaminsäureanhydrid*), *Papain* (dasselbe Substrat, sowie d,l-Asparaginsäureanhydrid), u. *Pepsin* (d-Argininanhydrid, d-Lysin-anhydrid, sowie l-Histidinanhydrid) stimmen im großen u. ganzen mit denen für Proteinhydrolyse überein; sie liegen bei  $pH = 8,8$ ,  $pH = 4,9$  bzw.  $pH = 1,8-2,2$ . (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 12. 340—45. Dec. 1936. Tokyo, Kaiserl. Univ. [Orig.: dtsh.]) HESSE.

**Lila Miller** und **Herbert O. Calvery**, *Enzymatische Hydrolyse von Milchalbumin*. In Ergänzung der Angaben der vorläufigen Mitt. (vgl. C. 1936. II. 1186) ist folgendes nachzutragen. Der pept. Abbau führt zur Freilegung von Amino- u. Carboxylgruppen in äquivalenten Mengen. Während der ersten 4 Stdn. ist der Abbau sehr rasch u. wird dann verlangsamt; jedoch ist auch nach 2 Monaten ein langsamer Abbau nachweisbar. Die verwendete HCl (0,175 n.) vermag ohne Pepsin unter der Versuchsbedingungen keinen wesentlichen Abbau zu bewirken. Unabhängig von der Pepsinmenge werden etwa 21—22% des Gesamt-N als Amino-N freigelegt (das sind 29% der durch Säurehydrolyse freizulegenden Menge). Nach der zum Stillstand gelangten Einw. von Pepsin können — gemessen am Zuwachs an Amino-N — freigelegt werden: durch Protaminase 10% des Gesamt-N, durch Trypsinkinase 7—9%, durch kombinierte Anwendung dieser beiden Enzyme 10—14%, durch die gleiche Kombination unter Zusatz von Carboxypolypeptidase 17—22% u. endlich durch Verwendung von rohem Pankreasauszug 40—47%. Die durch Aminopeptidase (aus Darmschleimhaut) erzielte Hydrolyse ergab 16% des Gesamt-N in Form von Amino-N. — Durch Pepsin + Pankreasauszug werden 68% des Gesamt-N oder 94% des Peptidbindungen in freien Amino-N übergeführt. (J. biol. Chemistry 116. 393—408. Nov. 1936. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) HESSE.

**N. T. Deleano** und **L. Ullmann**, *Wirkung verschiedener Alkohole auf die Katalase*. Die Giftigkeit verschied. Alkohole auf eine Weizenkatalase nimmt in der Reihenfolge: Methanol → Amylalkohol → Äthanol → Isopropylalkohol → Butylalkohol (tert.) ab. (Bull. Soc. Chim. biol. 19. 130—36. Jan. 1937.) NORD.

**Jörgen Lehmann** und **Erik Mårtenson**, *Über den Sauerstoffverbrauch der vitalen Bernsteinsäureoxydation in Abhängigkeit von Succinodehydrogenase, Fumarase, Cytochromoxydase und Katalase mit besonderer Berücksichtigung von Inaktivierung und Kälteaktivierung der Sauerstoffaufnahme*. Eine aus Muskulatur frisch hergestellte Lsg. von Succinodehydrogenase verliert bei 0° fortlaufend ihr Vermögen zur O<sub>2</sub>-Aufnahme, ohne daß die Wirksamkeit der Succinodehydrogenase im Methylenblauvers. abnimmt. Das Enzym ist daher als anoxytrophe Dehydrogenase aufzufassen, — Durch Gefrierenlassen bei tiefen Temp. kann eine eingetretene Abnahme im O<sub>2</sub>-Vers. wieder rückgängig gemacht werden. Diese Wrkg. des Einfrierens steigt mit abnehmender Temp.; bei —20° wird der Höchstwert der Reaktivierung erreicht, der auch durch weitere Temp.-Erniedrigung bis auf —80° nicht überschritten wird. Die Wrkg. des Einfrierens hängt von dem Zeitpunkt des Einfrierens ab u. ist unabhängig von der Einfrierungsdauer. Die Wrkg. steigt mit der Zahl des Gefrierenlassens bis auf etwa 5-maliges Einfrieren. Die Wrkg. ist eine Funktion der Größe der persistierenden O<sub>2</sub>-Aufnahme der Enzym-lsg. u. nicht eine Funktion der Größe der Inaktivierung. — In der untersuchten sog. „Succinodehydrogenaselsg.“ ist eine Kette von zusammenwirkenden Enzymen, nämlich Succinodehydrogenase, Fumarase, Cytochromoxydase u. Katalase enthalten, deren Wirksamkeit in einer O<sub>2</sub>-Aufnahme resultiert oder diese beeinflußt. Von diesen Enzymen zeigt nur die Katalase eine unzweifelhafte Erfrierungsreaktivierung. Der exakte Nachw. einer intermediären Bldg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gelang jedoch nicht; aber es konnten zahlreiche Daten angeführt werden, die für intermediäre Bldg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei der aeroben Succinatoxydation sprechen u. eine Katalaseaktivierung als Ursache für die Kälteaktivierung der Enzym-lsg. zur O<sub>2</sub>-Aufnahme wahrscheinlich machen. — Die Meth. von WIELAND zum Abfangen des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Cerreagens erwies sich in Kontrollvers. in diesem Rk.-Gemisch als ungeeignet. (Skand. Arch. Physiol. 75. 61—89. Sept. 1936. Lund, Univ.) HESSE.

**T. Thunberg**, *Zur Kenntnis der Urethanempfindlichkeit der Samendehydrogenasen*. Untersucht wird der Einfl. von Urethanen auf Dehydrogenasesysteme aus Samen von *Pisum sativum* u. *Cucumis sativus*. Sämtliche untersuchten Urethane (Methylurethan, Äthylurethan, Propylurethan, Isobutylurethan, Isoamylurethan) hemmen, u. zwar um so stärker, je höher sie in der homologen Reihe stehen. Die Hemmung betrifft alle die auf folgende Donatoren eingestellten Dehydrogenasen: Ä., Hexosediphosphorsäure, Äpfelsäure, Glutaminsäure, Citronensäure. Die verschied. Dehydrogenase-

systeme sind verschied. stark empfindlich; am empfindlichsten scheint das Enzymsyst., das A. als Donator hat. — Es werden Hemmungskurven für Chloralhydrat, Diäthylmalonylcarbamid u. Hedonal mitgeteilt. (Skand. Arch. Physiol. **75**. 49—60. Sept. 1936. Lund, Univ.) HESSE.

**T. Thunberg**, *Zur Kenntnis der Alkoholdehydrogenasen verschiedener Samenarten.* Von mehreren hundert untersuchten Samenarten besaßen 57 die Fähigkeit zur Oxydation von A., enthielten also eine Alkoholdehydrogenase. Besonders stark wirkende Dehydrogenaselsgg. erhält man aus Samen von Citrus aurantium dulce, Corchorus capsularis, Cucumis sativus, Echinocystis lobata, Evonymus europaeus, Mucuna utilis, Pistachia vera, Pisum sativum u. Poinciana regia. — Gegenüber Methylalkohol zeigen Phosphatextrakte aus den Samen unterschiedliches Verh.: Extrakt aus Cucumis sativus hatte gegenüber CH<sub>3</sub>OH kein Aktivierungsvermögen, während Poinciana stark wirksam war. Ob es sich hierbei um dieselbe Dehydrogenase mit wechselnder Angriffssphäre oder um zwei verschied. Dehydrogenasen handelt, bleibt dahingestellt. (Skand. Arch. Physiol. **75**. 38—48. Sept. 1936. Lund, Univ.) HESSE.

**M. Sreenivasaya**, *Darstellung einer hoch wirksamen Apodehydrogenase aus Hefe.* Apodehydrogenase (als nicht dialysabler, hitzempfindlicher, kolloider Träger von Proteinnatur im Dehydrogenasesyst.) wurde aus Unterhefe als Trockenpräp. erhalten, das 135 mal wirksamer als der ursprüngliche Hefeextrakt ist. (Nature [London] **139**. 112. 16/1. 1937. Stockholm, Univ.) HESSE.

**Kramadhathi Venkata Giri**, *Über Pflanzenphosphatasen. I. Die Phosphatase gekeimter Sojabohnen (Glycine hispida).* (Vgl. auch C. 1936. II. 314. 3431.) Eine hochakt. Phosphatase aus Sojabohnen wurde durch Reinigen der rohen wss. Extrakte aus dem Pulver von gekeimten Samen erhalten. Das Reinigungsverf. besteht aus: fraktionierter Fällung mit Aceton, Lösen der stärkst wirksamen Fraktion, Entfernen von Begleitmaterial durch Fällen bei p<sub>H</sub> = 5, Dialyse oder Ultrafiltration. Das gereinigte Präp., welches gegenüber Glycerophosphat 350-mal wirksamer als das Ausgangsmaterial ist, gibt Eiweiß- u. Kohlenhydratfarbreaktionen. Das Wrkg.-Optimum liegt für alle untersuchten Substrate ( $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Glycerophosphat, Hexosediphosphat, Natriumpyrophosphat) zwischen p<sub>H</sub> = 5,1 u. 5,5. Pyrophosphat wird schneller gespalten als Hexosediphosphat, dieses schneller als  $\beta$ -Glycerophosphat u.  $\alpha$ -Glycerophosphat. Die Wirksamkeit schwankt mit der Substratkonz.; ein Maximum liegt zwischen 0,06- u. 0,12-mol. Lösungen. Die Spaltung wird durch Fluorid u. Oxalat (durch ersteres stärker) bei allen Substraten gehemmt. Cu scheint bei Glycerophosphat u. Hexosediphosphat einen Einfl. zu haben, kaum bei Pyrophosphat in Konz. bis 0,001-molar. Ascorbinsäure setzt die Leistungsfähigkeit des Fermentes herab, was durch gleichzeitigen Zusatz von Cu noch verstärkt wird. Der Grad der Inaktivierung ist bei den verschied. Substraten verschieden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **245**. 185—96. 9/2. 1937. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE.

**Yuzo Tokuoka**, *Über Kojiamylase. V. Der Unterschied in der extrahierten Menge bei Extraktion mit Salzlösung von Kojiamylase, -maltase, -saccharase und -protease.* In früheren Mitt. war gezeigt, daß die an Stärke des gedämpften Reises des Koji adsorbierte Amylase nur mit Salzlsg. extrahierbar ist, während die Kojimaltase bereits mit dest. W. herausgelöst wird. Es wurde gefunden, daß durch 1%ig. NaCl-Lsg. die Löslichkeit der Amylase um 20% erhöht wurde. Die Extraktion von Saccharase u. Protease (nicht aber die der Maltase) wurde durch vorangehende 24-std. Autolyse bei 30° gefördert. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **13**. 10—11. Jan. 1937. Tsunekichi Ohura Brewery. [Nach engl. Ausz. ref.]) HESSE.

**Reitaro Murakami**, *Der Einfluß von monochromatischem Licht auf die Wirkung der Sojausease.* Untersucht wurde der Einfl. von monochromat., durch Vorschalten von Filtern (rot, gelb, grün, blau, violett u. ultraviolett) vor eine elektr. Lampe erhaltenem Licht auf ein Gemisch von 5 ccm 0,5%ig. Lsg. von Sojausease (aus gelber, japan. Sojabohne) mit 1%ig. Harnstofflsg. bei 37°. Die Wrkg. des Lichtes nahm ab in folgender Reihenfolge: ultraviolett, weiß, gelb, rot, grün, blau, violett. Ermittelt man das Verhältnis von gebildetem Ammoniak zur Intensität der durch die Filter gehenden Strahlen, so ergibt sich, daß die Stimulierung der Sojausease mit der Intensität der Strahlen abnimmt. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **13**. 11—12. Jan. 1937. Utsunamiya, Agricultural College. [Nach engl. Ausz. ref.]) HESSE.

**James B. Sumner**, *Antiurease.* Zusammenfassung. Vgl. auch C. 1936. II. 2532 u. frühere Arbeiten. (Ergebn. Enzymforsch. **6**. 201—08. 1937. Ithaca, N. Y.) HESSE.

**B. N. Ghosh und S. S. De**, *Die Enzyme von Schlangengift. Teil II. Ihre Wirkung auf native Proteine, auf Pepton und auf die Wirksamkeit von Trypsin.* (I. vgl. C. 1937. I. 1174.) Im Anschluß an die I. Mitt., in der die Enzyme des Giftes der Cobra untersucht wurden, wird das Gift der einer anderen Gruppe von Schlangen angehörenden *Vipera Russeli* untersucht. Dieses Gift wirkt proteolyt. optimal bei  $pH = 8,0$  gegen Gelatine u. Eialbumin u. bei etwa  $pH = 7,0$  gegen Casein; die Protase ähnelt also dem Trypsin. Cobragift u. Gift von *Vipera Russeli* wirken gegen Wittepepton optimal bei  $pH = 8,2-8,4$ , enthalten also ein dem Erypsin ähnliches Enzym. — Die Gifte enthalten einen Hemmkörper für Trypsin (MERCK). (J. Indian chem. Soc. 13. 627 bis 633. Okt. 1936. Kalkutta, Univ.) HESSE.

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

**M. O'L. Crowe**, *Die Kurve des ultravioletten Absorptionsspektrums von Phthiocol, einem Pigment des menschlichen Tuberkelbacillus.* Vf. teilt die UV-Absorptionskurve synthet. Phthiocols (2-Methyl-3-oxo-1,4-naphthochinon) mit u. vergleicht diese Absorptionskurve mit den Absorptionskurven von Naphthochinon u. von den entsprechenden Naphthochinonderivaten. (J. biol. Chemistry 115. 479—84. Sept. 1936. Albany, New York, State Dep. of Health, Div. Labor. a. Res.) MAHN.

**Yosi Ogasawara und Noburo Kudo**, *Über die baktericide Wirkung des mit Radium bestrahlten Kochsalzes auf Streptokokken und seine Radioaktivität.* Wurden Streptokokkenkulturen mit Radium bestrahlt, so war der Abtötungseffekt stärker, wenn die Bestrahlung durch ein NaCl-Filter geschickt wurde. Das bestrahlte NaCl, das eine photograph. nachweisbare Strahlung abgibt, wirkt auch eine Zeitlang selbständig baktericid auf Streptokokken. (Tohoku J. exp. Med. 30. 99—101. 30/12. 1936. Sendai, Tohoku Univ. [Orig.: dtseh.]) SCHNITZER.

**H. Schmidt**, *Über das Fibrinolytin und Hämotoxin der Streptokokken.* Bei fast allen hämolyt. Streptokokken aus menschlichen Erkrankungen läßt sich die fibrinlösende Eig. nachweisen, u. ebenso die Hemmung dieser Rk. durch spezif. Antistreptokokkenserum. Ob die Fibrinolyse in dem Sinne streng spezif. ist, daß Streptokokken von Menschen nur menschliches Fibrin, u. Streptokokken von Tieren nur das entsprechende tier. Fibrin auflösen, ist noch nicht entschieden. Das Blutgift der Streptokokken läßt sich mit Serum aus den Streptokokkenkulturen herauslösen u. ist für Mäuse giftig. Nicht alle hämolyt. Streptokokken bilden ein extrahierbares Hämotoxin. Spezif. Antikörper gegen das Blutgift waren im Antistreptokokkenserum noch nicht nachweisbar. (Med. u. Chem. 3. 106. 115. 1936. Marburg, Behring-Werke.) SCHNITZER.

**Felix Klopstock und Alberto Vercellone**, *Chemische und immunbiologische Versuche über die Natur der Hefepolysaccharide.* Aus Kulturen von 3 verschied. Hefen, *Torula utilis*, *Saccharomyces fragilis* u. *Patzenhofer-Hefe* wurden nach SEVAG die Kohlenhydrate isoliert. Sie zeigen immunolog. das Verh. von Haptenen, rufen auch mit Schleppersubstanzen nur spärlich Antikörper hervor, reagieren aber stark mit Antihefeserum. Ebenso reagieren sie mit Pneumokokkenserum Typ II, u. zwar bes. stark die Kohlenhydrate aus *Torula* u. Bierhefe. Diese beiden sind auch chem. weitgehend ident., während *Saccharomyces* bei niedrigerer spezif. Drehung wesentlich mehr Mannose bei Hydrolyse gibt als die beiden anderen. Der P-Geh. aller 3 Kohlenhydrate ist gleich u. beträgt ungefähr 1,5%. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 88. 446—59. 4/8. 1936. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie.) SCHNITZER.

**Erwin Berger**, *Beziehungen zwischen immunochemischen und anderen Reaktionen.* (Vgl. C. 1935. II. 3124.) Bei der serolog. Auswertung einer Reihe von *Pyrazolon*verbb. gegen ein chemospezif. Antiserum, das durch Immunisierung mit 4-Aminoantipyrin hergestellt war, zeigte es sich, daß das Serum mit den Verbb., die eine  $C_5H_5N-NCH_3$ -Gruppe enthielten, reagierte. Es handelt sich um *Antipyrin*, *Pyramidon* u. *Trimethylen-cycloantipyrin*, die alle 3 auch antipyret. Wrkg. besitzen. Fehlt diese Gruppierung, so ist weder serolog. Rk., noch antipyret. Wrkg. vorhanden. Zur Erklärung wird die Feldwrkg. der Verbb. herangezogen. Bestätigt wird diese Annahme durch Vers., in denen serolog. Verh. u. pharmakol. Wrkg. von Verbb. verglichen wurde, in denen der Benzolkern durch *Thiophen* ersetzt wurde. (Schweiz. med. Wschr. 66. 1309—10. 26/12. 1936. Basel, Hyg. Inst.) SCHNITZER.

**Martin Frobisher jr.**, *Fundamentals of bacteriology.* Philadelphia: Saunders. 1937. (474 S.) 3.25.

E<sub>8</sub>. Tierchemie und -physiologie.

**G. Grasser**, *Der heutige Stand der Hautchemie*. Zusammenfassender Überblick über die Zus. der tier. Haut. (Forschungsdienst 1. 938. 1936. München, Techn. Hochschule, Inst. f. Tierzucht u. Züchtungsbiologie.) GUGGENHEIM.

\* —, *Die Benennung der brunsterzeugenden Stoffe*. Ableitung der natürlich vorkommenden Östrusstoffe von dem Grund-KW-stoff Östran C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>. (J. Amer. med. Ass. 107. 1221—23. 10/10. 1936.) WESTPHAL.

**W. Koch**, *Über den Einfluß von Prolan auf die Legetätigkeit der Vögel*. II. Die Beeinflussung der Legetätigkeit normal legender Hennen. (Vgl. C. 1935. I. 915.) Einmalige Verabreichung von Prolan hatte keinen Einfl. auf die Legetätigkeit n. Hühner (verwendet wurde die Dosis, die nach Legestörungen die Legeleistung erheblich zu steigern vermag). (Klin. Wschr. 14. 1850—51. 28/12. 1935. München, Univ., Inst. f. Tierzucht.) SCHWAIBOLD.

**E. Uhl, J. Engelbreth-Holm und A. Rothe-Meyer**, *Über die Wirkung des gonadotropen Hormons (Antex Leo) auf das Kammwachstum bei Hennen*. Durch das gonadotrope Hormon aus dem Plasma trächtiger Stuten (Antex LEO) ließ sich bei alten u. jungen Hennen ein beträchtliches Wachstum des Kammes hervorrufen. Hieraus wird gefolgert, daß es sich bei dem Kammwachstum nicht allein um eine prämatüre Entw. der Sexualcharaktere handelt. Die Wrkg. des Antex ist keine direkte, da bei kastrierten Hähnen kein Kammwachstum erreicht werden konnte. Das Wuchshormon (Phyoin LEO), Follikulin (Ovez LEO) u. das gonadotrope Chorionhormon aus dem Harn von schwangeren Frauen (Physex LEO) riefen kein Wachstum der Kämme bei Hühnern hervor. Eine Hypertrophie der rudimentären Testisanlage ließ sich bei den Hennen weder durch makroskop. noch durch mikroskop. Unters. feststellen. Der Nachw. von männlichem Sexualhormon im Blute der Hennen als Ursache des Kammwachstums gelang nicht. (Endocrinology 18. 242—50. 1937. Kopenhagen, Univ., Inst. f. allg. Pathologie.) WESTPHAL.

**Lars Gram**, *Über die Abhängigkeit der Östronproduktion während der Schwangerschaft von dem Geschlecht der Frucht und von der Größe der Placenta*. Bei 10 Frauen, die Mädchen gebären, u. bei 8 Frauen, die Knaben gebären, wurde die Östronausscheidung gegen Ende der Schwangerschaft untersucht; zwischen den beiden Gruppen konnte kein Unterschied festgestellt werden. Bei der Unters. des Östroneh. pro g Placentargewebe in den Placenten von 6 Mädchen u. 3 Knaben konnte ebenfalls kein charakterist. Unterschied in Abhängigkeit vom Geschlecht der Frucht festgestellt werden. (Biochem. Z. 289. 397—405. 23/2. 1937. Oslo, Univ., Pharmakol. Inst.) WESTPHAL.

**T. Ogawa**, *Über den Einfluß der verschiedenen Extrakte der Placenta auf die Milchsekretion und die Milchbestandteile*. An mehreren milchsezernierenden Hündinnen, die von den Jungtieren getrennt waren, wurden täglich die Milchmenge u. die Hauptbestandteile derselben festgestellt; einige Tage lang wurden dann die Wrkkg. subcutan injizierter Extrakte aus gereifter Menschenplacenta geprüft. Es ergab sich, daß die Injektion von mit physiol. Kochsalzlg. hergestellten Placentaextrakten nicht nur die sezernierte Tagesmilchmenge, sondern auch die Konz. des Milchzuckers, des Fettes u. der Gesamttrockensubstanz erhöhte; Enteiweißung der Extrakte ließ diese Wrkkg. verschwinden. Äther. Placentaextrakte hatten keinen deutlichen Einfluß auf die Milchsekretion; andererseits wurde die Wirksamkeit des mit physiol. Kochsalzlg. hergestellten Extraktes durch Entfernung der ätherlösl. Stoffe nicht vermindert. (Folia endocrinol. japon. 12. 63—64. 20/12. 1936. Kyoto, Japan, Kaiserl. Univ., I. Medizin. Klinik. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) WESTPHAL.

**T. Ogawa**, *Über den Einfluß des Prolans auf die Milchsekretion und die Milchbestandteile*. Milchsezernierende Hündinnen, die von den Jungtieren getrennt waren (vgl. vorst. Ref. I), erhielten wss. Lsgg. von Prolan. Es ergab sich, daß die Tagesmilchmenge u. die Konz. des Milchzuckers einige Tage nach der Injektion zu- u. dann wieder abnahmen. Die Konz. des Fettes nahm deutlich u. dauernd zu. Gesamstickstoff der Milch nahm anscheinend anfangs ab u. dann zu; bei der Trockensubstanz der Milch war es umgekehrt. (Folia endocrinol. japon. 12. 64—65. 20/12. 1936. Kyoto, Japan, Kaiserl. Univ., I. Med. Klinik. [Nach dtsh. Ausz. ref.]) WESTPHAL.

**V. K. Tchajkovjky, S. A. Guil und A. K. Kousnetzova**, *Über das Vorkommen von Follikulin in der Frauenmilch in den Tagen nach der Entbindung*. Auswertung von Colostrum an Mäusen ergab einen Geh. von etwa 20—50 Mäuseeinheiten Follikulin in den ersten Tagen nach der Niederkunft. Über die der Auswertung vorhergehende

Aufarbeitung des Colostrums vgl. das Original. (Nourrisson 24. 367—70. Nov. 1936.) WESTPHAL.

**Robert M. Lewis und Louis Weinstein**, *Die Erzeugung vaginaler Acidität durch Östrin*. Die Verabreichung von *Follikelhormon* an Kinder im Alter von 2—9 Jahren bewirkte eine zunehmende Säurestärke der Vaginalsekrete. Diese Acidität stellt wahrscheinlich den entscheidenden Faktor bei der Wrkg. des Östrins gegen Gonokokkeninfektionen dar. Die DOEDERLEINSche Flora war nur in wenigen Fällen vorhanden; seine Anwesenheit oder Abwesenheit stand in keiner Beziehung zur Acidität oder Alkalinität des Vaginaltraktes. (Surgery, Gynecol. Obstetrics 63. 640—43. Nov. 1936. New Haven, Conn., Yale Medical School, Departm. of Obstetrics and Gynecology, u. Yale Univ., Dep. of Bacteriology.) WESTPHAL.

**Herbert Seemann**, *Über das Vorkommen des Östrins in den Hoden und seine Wirkung auf das Knochenwachstum*. In Eberhoden wurde ein recht erheblicher Östringeh. (bis zu mindestens 234 M.-E. pro Hodenpaar) gefunden; auf gleiche Weise untersuchte Schweineovarien ergaben nur einen Geh. von 1 M.-E. pro Ovarienpaar. Gegenüber den von anderen Autoren im Stierhoden festgestellten sehr geringen Östrinmengen scheinen die Eberhoden einen Übergang zu den östrinhaltigen Hoden bei den Equiden darzustellen. In n. u. kryptorchen Eberhoden war der Östringeh. etwa gleich groß; in letzteren war er an ein ausschließlich aus LEYDIG- u. SERTOLI-Zellen bestehendes Parenchym geknüpft. Östrinhaltige Lipoidextrakte von Eberhoden, nicht aber von Stier- u. Widderhoden, übten bei Injektion an infantile Meerschweinchenmännchen oder -weibchen eine deutliche Wrkg. auf das Knochenwachstum aus, die in verfrühter Schließung der Epiphysenlinien in den langen Röhrenknochen u. sich daraus ergebender Verkalkung derselben bestand. Diskussion über die physiol. Bedeutung der Befunde s. im Original. (Endocrinology 18. 225—34. Jan. 1937. Kopenhagen, Univ., Gerichtsmedizin. Inst.) WESTPHAL.

**Karl Julius Anselmino und Friedrich Hoffmann**, *Über die Beteiligung der Hypophyse an der Entstehung des menschlichen Diabetes mellitus*. V. Mitt. *Über die Hemmung der Ausschüttung des Fettstoffwechsellormons und des Kohlenhydratstoffwechsellormons des Hypophysenvorderlappens durch Insulin*. Frühere Unters. hatten gezeigt, daß im Nüchternblut u. Harn von Diabetikern abnorm hohe Mengen des *Fettstoffwechsel-* u. des *Kohlenhydratstoffwechsellormons* des Hypophysenvorderlappens vorkommen bzw. ausgeschieden werden. Die Unters., ob *Insulin* bei n. Hunden die regulator. Ausschüttung der beiden Hormone ins Blut nach Fett- bzw. Zuckerbelastung beeinflusst, ergaben, daß hohe Insulindosen unter diesen Vers.-Bedingungen die regulator. Ausschüttung beider Hormone völlig unterdrückt. Die angewandten Insulindosen bewirken zwar noch keinen Shock, wohl aber deutliche Hypoglykämie. Kleinere Insulindosen beeinflussen weder beim Hunde noch beim Menschen die Ausschüttung der beiden Hormone. (Z. klin. Med. 130. 588—94. 18/9. 1936. Düsseldorf, Med. Akad., Frauenklinik.) MAHN.

**E. C. Dodds und R. L. Noble**, *Hormone des Hypophysenvorderlappens*. Übersicht. Gonadotropes Hormon, Wachstumshormon, thyreo- u. adrenotropes Hormon, Pro-lactin, pankreat. u. parathyreotropes Hormon, diabetogenes u. ketogenes Hormon; Beziehungen zu anderen innersekretor. Drüsen. (Brit. med. J. 1936. II. 824—26. 24/10. 1936. Toronto.) WESTPHAL.

**Valentin Kurt Hottmann**, *Über die Wirkungen des Hypophysenhinterlappen-hormons am gesunden Menschen*. Subcutane Injektionen von 5—15 VOEGTLIN-Einheiten des Hypophysenhinterlappenpräp. „*Tonephin*“ (I. G. FARBEN) an 9 gesunde Männer im Alter von 25—28 Jahren ergab als Allgemeinrk. Blässe der Haut, keine Änderung des Blutdruckes, Kleinerwerden des Pulses, geringe Verminderung der Serumchloridwerte, Anstieg des Blutzuckers, geringe Verminderung des Plasmagesamtstickstoffs, Anstieg des Sauerstoffverbrauches, Steigerung der Magensekretion mit Anstieg der Säurewerte. (Z. ges. exp. Med. 99. 283—89. 15/10. 1936. Berlin, Charité, I. Med. Univ.-Klinik.) WESTPHAL.

**Wilhelm Hertz**, *Untersuchungen über den vitalen und postmortalen Kohlenhydratstoffwechsel bei Glykogenose und gestörter Schilddrüsentätigkeit*. An Füllen von gestörter Tätigkeit oder Aplasie der Schilddrüse werden Messungen des Zuckerstoffwechsels u. der Glykogenspeicherung, sowie des postmortalen Glykogenschwundes durchgeführt u. die Eigg. vom Standpunkt des Myxödems aus diskutiert. (Vgl. C. 1936. I. 1901.) (Z. Kinderheilkunde 58. 259—65. 21/10. 1936. Halle, Univ.-Kinderklinik.) DANN.

**J. Benedict und K. Mezey**, *Über die Geschwindigkeit der Alkoholverbrennung unter Thyroxineinwirkung beim Hunde*. Es ergab sich, daß Hunde, bei denen die Verbrennungsgeschwindigkeit des peroral zugeführten A. mittels der WIDMARKSchen Mikrometh. geprüft wurde, bereits unter physiolog. Bedingungen u. bei gleichförmiger Nahrung erhebliche Unterschiede im Alkoholverbrennungsvermögen zeigen. Chron. Thyroxinzufuhr verursachte keine Änderung des A.-Umsatzes. (Biochem. Z. 289. 432—35. 23/2. 1937. Budapest, Königl. Ungar. Pázmány-Péter Univ., III. Medizin. Univ.-Klinik.) WESTPHAL.

**H. P. Marks und C. Pak**, *Bestimmung der neuen internationalen Maßeinheit des Insulins in Versuchen an Kaninchen und Mäusen*. 1 mg kristallisiertes Insulin enthält  $20,40 \pm 0,57$  Einheiten (Vers. an Kaninchen bei 20°). Im Mäusevers. werden  $20,58 \pm 0,51$  Einheiten ermittelt. (Bull. trimestr. Organisat. Hyg. 1936. Sond.-Nr. 688—712. Nov. National Inst. f. Medical Research Londres.) KANITZ.

**D. A. Scott**, *Bestimmung der internationalen Maßeinheit des kristallisierten Insulins durch Injektion im Mäuseversuch*. 1 mg kristallisiertes Insulin enthielt 24,6, 24,0 u. 23,4 Einheiten ausweislich der mit 18—22 g schweren Mäuse bei 37,5° angestellten Versuche. (Bull. trimestr. Organisat. Hyg. 1936. Sond.-Nr. 661—63. Nov. Toronto, Canada, Univ. Toronto, Connaught Laborr.) KANITZ.

**G. B. Walden**, *Vergleich der alten internationalen Maßeinheit des Insulins mit der neuen kristallisierten Maßeinheit*. Bezogen auf den alten internationalen Titer des Insulins enthält 1 mg kristallisiertes Insulin 21,9 Einheiten (Vers. an Kaninchen von 1700—3400 g Körpergewicht). (Bull. trimestr. Organisat. Hyg. 1936. Sond.-Nr. 685—87. Nov. Indianapolis, USA, Lilly Research Laborr.) KANITZ.

**J. W. Trevan**, *Vergleich der neuen internationalen Maßeinheit des Insulins (kristallisierte Form) mit der alten internationalen Maßeinheit*. 1 mg kristallisiertes Insulin enthält  $27,04 \pm 1,5$  Einheiten (Mäusevers. im Thermostat bei 34°). (Bull. trimestr. Organisat. Hyg. 1936. Sond.-Nr. 677—79. Nov. Beckenham, Wellcome Physiol. Laborr.) KANITZ.

**Kathleen Culhane Lathbury**, *Vergleich der vorgeschlagenen Maßeinheit des kristallisierten Insulins und der bisherigen internationalen Maßeinheit*. 1 mg des krist. Insulins enthält 22 Einheiten im Vers. am Kaninchen (unveränderte Meth.: vgl. C. 1930. I. 993, beibehalten). Mit der Meth. der Krampferzeugung an der Maus wurden aber 27 u. 28 Einheiten gefunden. (Bull. trimestr. Organisat. Hyg. 1936. Sond.-Nr. 664—76. Nov. Londres, A. B. Insulin Laborr.) KANITZ.

**A. M. Hemmingsen und M. Weitze**, *Vergleich des zur neuen internationalen Eichung dargestellten Insulins mit der alten internationalen Maßeinheit von 1924*. 1 mg krist. Insulin enthält  $25,4 \pm 2\frac{1}{2}\%$  Einheiten (Mäusevers. bei 29°). (Bull. trimestr. Organisat. Hyg. 1936. Sond.-Nr. 680—84. Nov. Copenhagne, Nordisk Insulinlabor.) KANITZ.

**J. M. Hershey und A. H. Lacey**, *Vergleichende Studie am internationalen Originalstandard des Insulins und dem neuen vorgeschlagenen Standard in bezug auf ihren Gehalt an Einheiten*. Mit der in diesem Institut benutzten Meth. (Kaninchen), die im Anhang ausführlich beschrieben wird, wurden in 1 mg krist. Insulin 21,3 u. 21,7 Einheiten ermittelt. (Bull. trimestr. Organisat. Hyg. 1936. Sond.-Nr. 641—51. Nov. Toronto, Can., Univ. Toronto, Labor. du Comité de l'insuline.) KANITZ.

—, *Bemerkungen zu den Werten in Einheiten, die von den Untersuchern bei der neuen Eichung gefunden wurden im Vergleich zur alten Eichung auf Grund verschiedener Methoden*. In tabellar. Übersicht werden Vers.-Anordnungen u. ermittelte Einheiten im mg Insulin von 6 Untersuchern besprochen. Das aus allen Vers. an Kaninchen errechnete Mittel ergibt  $21,5 \pm 0,16$  u. an Mäusen  $25,2 \pm 0,33$  Einheiten. Das aus der Gesamtheit aller Unters. erhaltene Mittel von 22,1 Einheiten pro mg stimmt genau mit dem Vorschlag des Sachverständigen Ausschusses überein. (Bull. trimestr. Organisat. Hyg. 1936. Sond.-Nr. 713—16. Nov.) KANITZ.

**A. Rune Frisk und Gunnar Welin**, *Die äußere Sekretion des Pankreas und die Absonderung von Galle im Verlaufe der Hypoglykämie nach intravenöser Gabe von Insulin*. An 15 Personen mit n. Magensaftsekretion, Hypo- u. Hypersekretion u. Achylie wurden Magen- u. Duodenalsaft im Verlaufe von durch intravenös gegebenem Insulin hervorgerufener Hypoglykämie getrennt aufgefangen u. analysiert. Menge des Duodenalsaftes steigt deutlich, sein Bicarbonatgeh. schwächer an. Ferner trat eine bemerkenswerte Steigerung der Diastase in bezug auf Menge u. Konz. auf. (Acta med. scand. 91. 170—82. 20/1. 1937. Stockholm, IV. Med. Service St. Erik's Hosp.) KANITZ.

**W. Hadorn**, *Untersuchungen über die Beeinflussung des Herzens durch Insulin und Hypoglykämie (besondere Berücksichtigung der elektrokardiographischen Befunde bei der Insulinbehandlung der Schizophrenie)*. In 47 Verss. wurde an im allg. herzgesunden Schizophrenen die Einw. hoher Insulindosen u. die Einw. der Hypoglykämie auf das Herz (bes. elektrokardiograph.) untersucht. Es wurden Tachycardie, Blutdrucksteigerung, schwache Rhythmusstörung u. merkliche elektrokardiograph. Veränderungen (*S-T*-Senkung, Abflachung bzw. Negativität der *T*-Zacke, Systolenverlängerung, Verbreiterung von *Q-R-S* u. *U*-Zacken) festgestellt. Blutdrucksteigerung, Tachycardie u. die elektrokardiograph. Veränderungen sind (bis auf die *T*-Zackenabflachung) durch die Hypoglykämie verursacht. Die Abflachung der *T*-Zacke wird direkt durch das Insulin ausgelöst. Es sind zwar alle Herzveränderungen reversibel, daraus kann aber nicht geschlossen werden, daß die Insulinwirkungen keine Dauerschädigungen am Herzen hinterlassen. Diese Befunde am Menschen konnten teilweise durch Verss. an Kaninchen bestätigt werden. (Z. klin. Med. 130. 643—59. 18/9. 1936. Bern, Tiefenauspit. d. Stadt Bern, Med. Abt.) MAHN.

**D. Gigante**, *Wirkung des Insulins auf fastende Tauben*. Die typ. Insulinresistenz der Tauben nimmt während des Fastens schrittweise ab, um schließlich in der krit. Phase der Entkräftung steil abzufallen. Die in 36 Min. zum Tode führenden Krämpfe ließen sich durch Injektion von Glucose (mehrmals 1 g) beseitigen. (Arch. ital. Biol. 94 (N. S. 34). 72—78. 1935. Rom, Univ., Inst. biol. Chem.) KANITZ.

**H. Labbé und R. Boulin**, *Das Insulin mit verzögerter Wirkung*. Das Insulin mit verzögerter Wrkg. (*Protamininsulin*) hatte am Kranken keine andere Wrkg. als das übliche Insulin. (Presse méd. 45. 97—99. 20/1. 1937.) KANITZ.

**R. D. Lawrence und Nora Archer**, *Zink-Protamin-Insulin*. Bei 42 Diabetikern konnte auch in schweren Fällen mit einer täglichen Injektion von 16—50 Einheiten *Zink-Protamin-Insulin* der Harn zuckerfrei u. der Blutzucker n. oder fast n. gehalten werden. In Fällen, bei denen nach Kohlenhydratmahlzeit *Hyperglykämie* u. *Glykosurie* auftrat, mußte lösliches Insulin zusätzlich gegeben werden, denn *Zink-Protamin-Insulin* hat erst 3—6 Stdn. nach der Injektion eine Wrkg., aber dann während 24 Stunden. 24 Einheiten *Zink-Protamin-Insulin* wirken länger als 34 Einheiten dän. *Protamin-Insulin*. Alle Unterss. unter sorgfältiger klin. Beobachtung. (Brit. med. J. 1937. I. 487—91. 6/3. Diabetic Clinic, King's Coll. Hosp.) KANITZ.

**Elliott P. Joslin**, *Protamininsulin und seine Vorteile*. (Vgl. C. 1936. II. 811.) Neben den früher festgestellten Vorteilen ergab sich weiterhin, daß eine Injektion von Protamininsulin mehrere solcher von n. Insulin ersetzt u. die Gefahr unerwünschter Rkk. bei ersterem geringer sind. (New England J. Med. 215. 1166—68. Dez. 1936. Boston, Harvard Univ. Med. School.) SCHWAIBOLD.

**Nina B. Medwedewa**, *Über die autokatalytische Stimulanz der Funktion der Lungen*. Vf. stellt fest, daß der Lungenextrakt die Mobilisierung des Fettes aus dem Depot u. des von den Därmen resorbierten Fettes fördert, die Anreicherung von Säuren in den Lungen bewirkt, ketogen wirkt u. den Gasumsatz verstärkt, ohne daß der Organismus dabei die Zuckerreserven verbraucht. Die Gesamtheit dieser Faktoren erlaubt die Schlußfolgerung, daß die in der Lunge gebildeten akt. Stoffe die lipidiäret. Funktion der Lungen verstärken, d. h. die Bldg. von Autokatalysatoren bedingen. (Ukrain. biochem. J. [ukrain.: Ukrainski biochemitschni Shurnal] 9. 705—12. 1936. Inst. der klin. Physiologie der Ukrain. Akad. d. Wissensch.) V. FÜNER.

**Ferrin B. Moreland**, *Über einige Veränderungen in der Zusammensetzung des Blutes der Schildkröte bei totalem Sauerstoffmangel*. Der bereits früher (C. 1934. I. 1513) berichtete hohe Blutzucker- u. Milchzuckergeh. kann durch Verabreichung von Alkali während des totalen Sauerstoffmangels beeinflusst werden, dagegen pH u. CO<sub>2</sub>-Geh. nicht. Die starke Acidosis, bedingt durch das Einatmen von CO<sub>2</sub> in Ggw. von O<sub>2</sub> erzeugt keine Hyperglykämie, wie dies sonst bei einer ähnlichen Acidosis üblich. Event. mögliche Zwischenprodd., wie Methylglyoxal u. Brenztraubensäure konnten nicht gefaßt werden. Insulin beeinflusst den hohen Zuckergeh. nicht u. Jodacetat verhindert die Anhäufung des Milchzuckers nicht. Bei Alkalianwendung bei totalem O<sub>2</sub>-Mangel wird das Leberglykogen vermehrt. (J. biol. Chemistry 117. 471—79. Febr. 1937. Nashville, Vanderbilt Univ., School of Med., Dep. of Biochem.) BAERTICH.

**S. C. Sen und P. N. Chaudhury**, *Untersuchungen über die Steigerung des Blutcalciums nach intravenöser Zufuhr von Glucose*. Injektion von Glucose bewirkte Erhöhung des Ca-Geh. des Blutes (Kaninchen), Injektion von Adrenalin Erhöhung des Blutzuckers ohne Änderung des Ca-Geh., Injektion von Glucose mit unmittelbar

folgender Adrenalininjektion dagegen keine Erhöhung des Blut-Ca trotz erheblicher Steigerung des Blutzuckers. Adrenalininjektion senkte durch Glucose erhöhten Ca-Spiegel, Glucoseinjektion nach Adrenalin hatte keine Wrkg. auf den Ca-Spiegel. Glucose besitzt demnach eine stimulierende Wrkg. auf die Parathyreoidea entweder direkt oder indirekt über die Pankreasdrüse. (Indian J. med. Res. 24. 845—53. Jan. 1937. Calcutta, Presid. Coll. and Inst. Med. Res.) SCHWAIBOLD.

**D. Danielopolu und R. Brauner**, *Behandlung der Anämien mit Acetylcholin*. Acetylcholin wirkt auf die blutbildenden Organe ebenso wie Leberextrakt u. vermehrt schnell die Zahl der roten Blutkörperchen. Die anzuwendende Dosis beginnt mit 2 g täglich, steigend bis 5—8 g. 10—12 g sind noch unschädlich. Acetylcholin wirkt nicht auf den Geh. an Hämoglobin. Anzunehmen ist, daß der wirksame auf die hämopoet. Organe wirkende Bestandteil des Leberauszuges Cholin ist. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 81. 273—78. 23/1. 1937. Bukarest, Univ.) GROSZFIELD.

**F. L. J. Jordan**, *Der Zusammenhang zwischen Hämolyse und Gerinnung*. Vf. weist nach, daß verschied. Stoffe, die der Blutgerinnung entgegenwirken, auch die Hämolyse bei Blut von Patienten mit Hämoglobinurie in vitro hemmen u. weist auf den Einfl. hin, den die Gerinnungstemp. auf den Komplementgeh. des von Patienten mit Kälte-hämoglobinurie herrührenden Blutes hat. Im Blut, das bei 0° geronnen ist, kann überhaupt kein Komplement nachgewiesen werden. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 81. 321—24. 23/1. 1937. Utrecht, Geneesk. Cliniek.) GROSZFIELD.

**Eldon M. Boyd**, *Die Beziehungen der Bluttipoide zueinander*. Vf. bespricht die Beziehungen der Konz. von Neutralfett, Phosphorlipoiden, freiem Cholesterin u. Cholesterinester im Blutplasma, in roten u. weißen Blutkörperchen beim Menschen. (Canad. J. Res. 15. Sect. D. 1—23. Jan. 1937. Canada, Kingston, Queens Univ., Dep. of Pharm.) BAERTICH.

**Eldon M. Boyd und Ronald B. Murray**, *Die Wirkung von Antikoagulationsmitteln auf Bluttipoide*. Die Wrkg. von Heparin, Hirudin, Ammonium-, K-, Na-Oxalat, -Citrat, -Cyanid u. -Fluorid auf das Volumen der roten Blutkörperchen u. auf die Lipidzusammensetzung derselben u. des Plasmas wurde nach oxydativen Mikromethoden untersucht. Gleiche Lipoidwerte wurden in heparinisiertem, in hirudinisiertem u. im defibrinierten Blut gefunden; die Konz. dieser Stoffe hatte keinen Einfluß. K-Oxalat verursachte ein unmittelbares Vermindern des Zellvolumens, das nach 2—3-tägigem Stehen auf sein n. Volumen sich zurückbildete. Die anderen Reagenzien hatten die ähnliche Wirkung. (J. biol. Chemistry 117. 629—38. Febr. 1937. Canada, Kingston, Queens Univ., Dep. of Pharm.) BAERTICH.

**Eldon M. Boyd und J. W. Stevenson**, *Der Lipoidgehalt von Leukocyten bei Kaninchen*. Vff. untersuchten den Lipoidgeh. der Leukocyten von heparinisiertem Blut von 30 n., jungen Kaninchen nach oxydativen Mikromethoden u. fanden, daß Kaninchenblut relativ mehr Leukocyten als menschliches Blut enthält u. daß dieser Unterschied dem absol. Anwachsen des %-Geh. der kleinen u. großen Lymphocyten im Kaninchenblut zu verdanken ist. Eine größere Konstanz wurde in dem Lipoidgeh. in dem n. Kaninchenleukocyten gegenüber demjenigen bei menschlichen Versuchspersonen gefunden. Es wurden durchschnittliche Werte gefunden von Lipoiden: Gesamtlipoide  $1860 \pm 475$  mg/100 g, Neutralfett  $552 \pm 177$  mg/100 g, Gesamtfettsäuren  $1161 \pm 306$  mg/100 g, P-Lipoidfettsäuren  $581 \pm 202$  mg/100 g, Neutralfettsäuren  $524 \pm 158$  mg/100 g, Cholesterinesterfettsäuren  $56 \pm 31$  mg/100 g, Gesamtcholesterin  $388 \pm 111$  mg/100 g, Estercholesterin  $84 \pm 45$  mg/100 g, freies Cholesterin  $304 \pm 94$  mg/100 g, Phosphorlipoide  $864 \pm 295$  mg/100 g. (J. biol. Chemistry 117. 491—500. Febr. 1937. Canada, Kingston, Queens Univ., Dep. of Pharm.) BAERTICH.

**Maurice Doladilhe**, *Über eine Eigenschaft des viscosen Proteins von Serum bei Syphilitikern*. Vf. kommt auf Grund seiner Ausflockungsverss. zu dem Ergebnis, daß die Substanz, die dem Serum des Syphilitikers die Ausflockungseig. erteilt, wodurch eine Unterscheidung in vitro vom Serum des Nichtsyphilitikers möglich ist, sich im viscosen Protein lokalisiert; dieses Protein scheint in gewisser Beziehung zu den immunolog. Eigg. des Blutserums zu stehen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204. 301—02. 25/1. 1937.) BAERTICH.

**Kwan-Hua Lee und Joseph S. Chen**, *Zusammensetzung der ätherextrahierbaren und der äthernichtextrahierbaren Fette des Blutserums*. Vff. extrahierten das Serum von Schafblut mit Ä. u. A.: Ä. 1:3. Die beiden erhaltenen Lipoidextraktionen wurden getrennt nach JZ., Cholesterin, Phosphatiden, Fettsäuren, N u. P untersucht. Die ersten Extraktionen, die 6% des Gesamtskrums ausmachten, enthielten 6,3% Phos-

phatide mit dem Verhältnis N:P = 1,6:1, während die zweiten Extraktionen 40% mit dem Verhältnis N:P = 1,2:1 enthielten. Die Verss. ergeben, daß die nicht durch Ä. extrahierbaren Serumlipide wahrscheinlich an ein Protein komplexartig gebunden sind. (Chin. J. Physiol. 2. 1—6. 15/1. 1937. Peking [Peiping], Peiping Union Med. College, Dep. of Biochem.)

BAERTICH.

**Kurt E. Landé** und **Warren M. Sperry**, *Menschliche Arteriosklerose in Beziehung zum Cholesteringehalt des Bluteserums*. An einer großen Zahl von gesunden Menschen, die plötzlich infolge einer Verletzung starben, wurden die Cholesterinkonz. im Bluteserum u. der Grad der Arteriosklerose in der Aorta vergleichend untersucht. Es ließ sich keine sichere Beziehung zwischen beiden Größen ermitteln, so daß Auftreten u. Grad der Arteriosklerose nicht direkt vom Cholesterinspiegel im Bluteserum beeinflußt werden. (Arch. Pathology. 22. 301—12. Sept. 1936. New York, Univ. Med. Coll.; Dep. Forensic Med.)

MAHN.

**Warren M. Sperry** und **V. A. Stoyanoff**, *Der Einfluß von glykocholsaurem Natrium auf die enzymatische Synthese und Hydrolyse von Cholesterinester im Bluteserum*. Bei Zugabe wechselnder Mengen (—1,5 g) glykocholsaurem Na (I) zu Menschen- u. Hundeserum wurde die Verteilung der Cholesterinfraktionen vor u. nach der Inkubation bestimmt. Bei beiden wurde durch die gallensauren Salze die n. Esterifizierung (II) des freien Cholesterins (III) ein wenig im Verhältnis der Konz. an I gehemmt, bis ein Punkt eintrat, an dem keine II des III oder Hydrolyse der Cholesterinester eintrat. Bei Zugabe von I über obiger Menge zeigte sich ein merklicher Unterschied zwischen Menschen- u. Hundeserum. Beim ersteren blieb das Verhältnis zwischen Cholesterinfraktionen bei allen beobachteten Konz. unverändert. Beim letzteren war die Hydrolyse der Ester abhängig von der Konz. der I. Die enzymat. Natur der Rk. wurde daran erkannt, daß beim Erwärmen auf 55—60° während 1 Stde. keinerlei Abhängigkeit von I bei beiden Seren auftrat. (J. biol. Chemistry 117. 525—32. Febr. 1937. New York, Columbia Univ., Chem. Labor. Babies Hosp. Dep. of Biol. Chem.)

BAERTICH.

**D. B. Dill**, **C. Daly** und **W. H. Forbes**, *Das  $pK'$  des Serums und der roten Blutkörperchen*. Das  $pK'$  von Serum des Menschen, Ochsen u. Hunden liegt bei 37° bei 6.11. In den Zellen von Ochsen ist das  $pK'$  variabel, aber stets größer als wie beim Menschen. Der Temp.-Koeff. für  $pK'$  bei Zellhämolytatsen ist genau so groß wie der von Serum, ca. —0,005 pro 1°. Der Temp.-Koeff. für  $pH_c$  wächst mit dem  $pH$ , ist aber annähernd —0,016 pro 1° bei der gewöhnlichen Rk. der roten Blutkörperchen im arteriellen Blut. (J. biol. Chemistry 117. 569—79. Febr. 1937. Boston, Harvard Univ., Morgan Hall, Fatigue Lab.)

BAERTICH.

**Heinrich Waelsch**, *Über den Austausch von Natrium, Kalium und Calcium zwischen Blutkörperchen und Plasma und über den Gehalt dieser Stoffe in Blutplasma und Serum. Bemerkungen zu der Arbeit von G. M. Streef (C. 1936. II. 2935)*. Die von STREEF (l. c.) erhaltenen, von den Feststellungen des Vf. (C. 1935. II. 1904) abweichenden Resultate werden auf abweichende Vers.-Bedingungen — Verwendung von Schafblut, Oxalatu. Heparinplasma — zurückgeführt. Das Oxalat u. bis zu einem gewissen Grade auch das Heparin hemmen die n. Austauschvorgänge. STREEF lehnt in einem Schlußwort die Deutung des Vf. ab u. hält seine Angabe aufrecht, wonach das Menschenblut die vom Vf. beschriebenen Austauschschwankungen nicht ausweist. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 245. 89—92. 29/1. 1937. Prag, Deutsche Univ., Med. Inst.) GUGG.

**W. Grotepass**, *Das Porphyrin in normalen Blutkörperchen*. Aus einer Übersicht über die wichtigsten Unterss. folgert Vf., daß das in den Blutkörperchen von n. Menschen vorkommende Protoporphyrin vom Ätioporphyrin III abzuleiten ist. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 81. 362—66. 23/1. 1937.)

GROSZFELD.

**S. P. Niyogi**, **V. N. Patwardhan** und **R. G. Chitre**, *Ausgeglichene Ernährungsarten*. I. Verss. an Ratten mit drei Nahrungsgemischen 1. einem ausgeglichenen Gemisch (billige, aber vollständige Nahrung), 2. einer Anstaltsnahrung (arm an tier. Fett u. Protein, u. Lysin, wie auch bei 1. der Fall), 3. einer physiol. idealen Nahrung (Angaben über die jeweilige chem. Zus.). Die mittlere wöchentliche Gewichtszunahme war bei 1. 7,13 g, bei 2. 5,7 g u. bei 3. 12,08 g; eine Erhöhung des Geh. an tier. Fett u. Protein um 10 bzw. 7% bei 1. hatte keinen Einfl. auf die Gewichtszunahme. Die Fortpflanzung war bei 1. wenig, bei 2. deutlicher beeinträchtigt, bei 3. sehr gut. (Indian J. med. Res. 24. 787—96. Jan. 1937. Parel, Bombay, Med. Coll., Dep. Physiol.) SCHWAIB.

**M. Swaminathan**, *Der relative Wert der Proteine gewisser Lebensmittel für die Ernährung*. Bei 5%ig. Proteinzufuhr (Ratte) waren Verdaulichkeitskoeff. u. biol. Wert bei

Reis 97 u. 80, bei Weizen 93 u. 66, bei *Pennisetum typhoideum* 89 u. 83, bei *Sorghum vulgare* 91 u. 83, u. bei *Eleusine coracana* 80 u. 89; bei 10%<sub>ig</sub>. Proteinzufuhr waren die Werte bei Linse 88 u. 41, bei *Phascolus radiatus* 86 u. 51, u. bei Sojabohne 76 u. 54. In gleicher Weise wurden auch die entsprechenden Werte bei einigen Gemüsepflanzen festgestellt. (Indian J. med. Res. 24. 767—86. Jan. 1937. Coonoor, Nutrit. Res. Laborr.) SCHWAIBOLD.

**S. Ranganathan, A. R. Sundararajan und M. Swaminathan**, *Untersuchung des Nährwertes indischer Lebensmittel. I. Die chemische Zusammensetzung von 200 gewöhnlichen Lebensmitteln*. Ausführliche Wiedergabe der Unters.-Ergebnisse in tabellar. Zusammenstellung (Herkunft, W.-Geh., Proteingeh., Ä.-Extrakt, Mineralgeh., Rohfaser, Kohlenhydrate, Ca, P, Fe, Calorigeh.), sowie der Mittelwerte der verschied. Lebensmittelgruppen (Cerealien, Leguminosen, Blattgemüse, Wurzelgemüse, ölige Samen, Früchte, Gewürze, Fleischarten). (Indian J. med. Res. 24. 689—706. Jan. 1937. Coonoor, Nutrit. Res. Laborr.) SCHWAIBOLD.

**Raoul Lecoq und Madeleine Allinne**, *Der Fettüberschuß in der Nahrung als begrenzender Faktor für das Wachstum der Ratte*. Erscheinungen von Hyperlipidose (Wachstumshemmung) durch Verfütterung fettreicher Schokolade trat meist nicht allein durch hohen Fettgeh. der Nahrung ein, sondern erst bei Ggw. größerer Mengen Kohlenhydrate. (Ann. Falsificat. Fraudes 29. 539—45. Nov./Dez. 1936. Saint-Germain-en-Laye, Hôp.) SCHWAIBOLD.

**Adolf Bickel**, *Über die Stoffwechselwirkung einzelner Aminosäuren in Abhängigkeit von der Art des Nahrungseiwisses*. (Vgl. C. 1936. I. 4029.) Zulage von Valin zu einer Nahrung mit Kartoffelprotein steigert beide Harnquotienten (Ratte), bei einer solchen mit Casein ebenfalls; Prolinzulage zu ersterer senkt beide Koeff., bei letzterer ist sie ohne derartige Wrkg.; Lysinulage zu ersterer senkt beide Koeff., bei letzterer werden beide gesteigert. Ausführungen über die Bedeutung dieser Beobachtungen hinsichtlich des Stoffwechselgeschehens. (Hippokrat. 7. 1229—33. 31/12. 1936. Berlin, Univ., Seminarist. Übgg. f. pathol. Physiol.) SCHWAIBOLD.

**Karl Heinz Werner**, *Über den Einfluß des Eiwisses im Weizenmehl und Roggenmehl von 65—70%iger Ausmahlung, wie 50%iger Mischungen dieser Eiwisse auf den Betriebsstoffwechsel*. Die Harnquotienten C:N u. Vacat-O:N lagen bei Roggenmehlprotein höher als bei demjenigen von Weizen (Ratte). Bei einer 50%<sub>ig</sub>. Mischung lag der Quotient C:N bei demjenigen des letzteren, der Quotient Vacat-O:N bei dem Mittelwert aus beiden Proteinarten. Die N-Bilanz war in allen Vers.-Perioden mit + 0,06 g N pro Tier u. Tag gleich. (Z. ges. exp. Med. 100. 217—21. 1937. Berlin, Univ., Seminarist. Übgg. f. pathol. Physiol.) SCHWAIBOLD.

**May Mellanby**, *Die Rolle der Ernährung als ein Faktor der Widerstandsfähigkeit gegenüber Zahncaries*. Ausführungen über die möglichen Faktoren als Ursache der Zahncaries. An Hand von Fütterungsverss. an Hunden mit verschied. D-Zufuhr wird nachgewiesen, daß dieses Vitamin einen bedeutenden Einfl. auf die Ausbildg. bzw. Mißbildg. des Zahnes besitzt (Abb.). Es werden Nachweise erbracht für den Zusammenhang der Zahnstruktur (Hypoplasie) u. dem Auftreten von Caries beim Menschen (auch statist.). An Hunden wurde nachgewiesen, daß Vitamin D einen erheblichen Einfl. auf die Bldg. von sek. Dentin besitzt. Angaben über die Ausbreitung der Caries in verschied. Ländern u. deren Zusammenhang mit der Ernährung. (Brit. dental J. 62. 241—52. März 1937.) SCHWAIBOLD.

**Matthew Young**, *Die Rolle der Ernährung als ein Faktor der Widerstandsfähigkeit gegenüber Zahncaries*. (Vgl. vorst. Ref.) Statist. Behandlung der umfassenden Verss. zur Vorbeugung gegen Caries durch Lebertran u. über die Zusammenhänge zwischen Zahnstruktur u. Cariesentstehung u. Cariesausbreitung bei Kindern, die Vf. der vorst. referierten Arbeit durchgeführt hat. (Brit. dental J. 62. 252—59. März 1937.) SCHWAIB.

\* **Joachim Kühnau**, *Spezifisches und Unspezifisches in der Wirkungsweise der Vitamine*. Krit. Übersichtsbericht. (Dtsch. med. Wschr. 63. 352—56. 26/2. 1937. Wiesbaden, Forschungsinst. f. Bäderkunde.) SCHWAIBOLD.

**Kenneth D. Blackfan**, *Fortschritte in der frühzeitigen Erkennung von Vitaminmangelzuständen*. Ausführungen über die klin. Bedeutung der SbCl<sub>3</sub>-Rk. (Vitamin-A-Blutunters.), der Brenztraubensäurebest. im Blute (Vitamin B<sub>1</sub>), der Indophenoltitration (Vitamin-C-Belastungsverss.) u. der Phosphataseprobe im Blute (Vitamin D). Angabe der Befunde bei einem Fall von Rachitis mit Skorbut. (New England J. Med. 215. 1159—62. Dez. 1936. Boston, Harvard Univ., Med. School.) SCHWAIBOLD.

**William Davies und Darragh John Field**, *Der Vitamin-A-Gehalt australischer Fischleberöle*. I. Angaben über den A-Geh. der Leberöle einer größeren Anzahl von einheim. Fischarten, von denen *Galeorhinus australis* mit 0,99% u. *Thyr-sites atun* mit 2,3% Vitamin A die höchsten Konz. aufwiesen. (Biochemical J. 31. 248—50. Febr. 1937. Melbourne, Univ., Chem. Dep.) SCHWAIBOLD.

**H. Ellis C. Wilson, S. M. Das Gupta und Bashir Ahmad**, *Untersuchungen über die Resorption von Carotin und Vitamin A beim Menschen*. Die Carotinresorption erfolgte gleich gut bei Zufuhr in Form von rohen Karotten wie von gekochtem Spinat. Bei fetthaltiger Nahrung werden 90%, bei fettarmer Nahrung nur 50% des Carotinh. resorbiert. Das  $\beta$ -Carotin scheint vorzugsweise resorbiert zu werden. Vitamin A in Form von Konzentraten wird, abgesehen von einem durch Bakterien zersetzten Anteil, offenbar vollständig resorbiert. (Indian J. med. Res. 24. 807—11. Jan. 1937.) SCHWAIBOLD.

**Alvin Cox**, *Magenveränderungen bei Ratten bei A-Avitaminose*. Es wird angenommen, daß die beobachteten Veränderungen (Schleimvermehrung, zahlreiche Geschwüre im Pylorusteil der Magendrüsenschleimhaut) als eine Folge von verminderter Widerstandsfähigkeit der Magenschleimhaut gegen äußere Schädigungen wie auch gegen Magensaft anzusehen sind. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. 98. 362—74. 19/2. 1937. Freiburg, Univ., Pathol. Inst.) SCHWAIBOLD.

**Ladislaus Székely**, *Die Heilung einer enorm verbreiteten Fettnekrose mit A-Vitamin*. Ein Fall mit schwerster Fettnekrose nach einer Operation (Bauch) wurde durch Behandlung der Wundhöhle mit Vitamin A (Vulnovitan) vollständig zur Ausheilung gebracht. (Zbl. Chirurg. 64. 520—23. 27/2. 1937. Sátoraljanjhely, Ungarn.) SCHWAIBOLD.

**P. C. Jeans, Evelyn Blanchard und Zelma Zentmire**, *Anpassung an Dunkelheit und Vitamin A. Eine neue photometrische Technik*. (Vgl. C. 1934. II. 83.) Zur genauen Messung der Anpassungsfähigkeit wurde das früher angegebene Verf. verbessert u. ein neuer Meßapp. ausgebildet, der eingehend beschrieben wird. Die Eignung des Verf. zur Feststellung von A-Mangelzuständen wurde erneut nachgewiesen u. festgestellt, daß A-Unterernährung häufiger zu sein scheint, als allg. angenommen wird. Beobachtungen an 2 Knaben von 11 Jahren ergaben, daß der tägliche Bedarf (nach diesem Verf.) 3000 Einheiten beträgt. (J. Amer. med. Ass. 108. 451—58. 6/2. 1937. Iowa, Univ., Coll. Med., Dep. Ped.) SCHWAIBOLD.

**Harry Pritchard, Harry Wilkinson, Joseph Ratcliffe Edisbury und Richard Alan Morton**, *Eine Unstimmigkeit zwischen biologischen Bestimmungen und anderen Methoden der Vitamin-A-Bestimmung*. II. (I. vgl. C. 1935. II. 2392.) In weiteren Unterss. wurden A-reiche Konzentrate durch erschöpfende Extraktion mit 83%ig. A. getrennt; die lösl. Fraktion zeigte alle Eigg. von Vitamin A, die unlösl. verhielt sich nicht n. (viel höhere biol. Wirksamkeit als die Blauwerte ergeben, ein Maximum im UV-Absorptionsspektr. bei 285—290 m $\mu$ ). Die bemerkenswerteste Fraktion (von einem Säugetierleberölkonzentrat) enthält keine meßbaren Mengen Vitamin A (keine Bande bei 620, 583 oder 328 m $\mu$ , keine Änderung im Spektr. bei Behandlung mit alkoh. HCl), war aber biol. akt. (17 900 Einheiten in 1 g) u. hatte folgende Eigg.: Farbttest  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  594 m $\mu$  180, 496 m $\mu$  172; UV-Absorption  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  290 m $\mu$  240; daneben einige kleinere Bande, die auf cyclisierte Prodd. hinwiesen. Wenn nun die biol. Wirksamkeit dem Stoff mit diesen Eigg. zukommt, so hat dieser nur  $\frac{1}{20}$  der Wrkg. von Vitamin A; er kann daher nicht die Ursache der oben genannten Unstimmigkeiten sein. (Biochemical J. 31. 258—65. Febr. 1937. Port Sunlight, Lever Bros. Liverpool, Univ., Chem. Dep.) SCHWAIBOLD.

**N. K. De**, *Die spektrophotometrische Methode der Bestimmung von Vitamin A und Carotin mit weiteren Angaben über die Vitamin-A-Wirksamkeit indischer Lebensmittel*. (Vgl. C. 1936. II. 3853.) Zur quantitativen Isolierung von Vitamin A durch Überführung von PAe. in A. ist vorherige Verseifung u. 7—10-maliges Auswaschen nötig (Fremdstoffe mit ungleichartiger Löslichkeit stören den Verteilungskoeff. von Vitamin A). Durch Adsorption an Kohle können störende Pigmente (Carotinoide) ohne A-Verluste entfernt werden. In  $\text{CHCl}_3$ -Lsg. wird Carotin u. Vitamin A durch UV-Licht am schnellsten zerstört, in Ä. PAe. u. A. bedeutend langsamer. Es wird erneut bestätigt, daß die Absorptionsmessung vor u. nach Bestrahlung einen sehr genauen Wert für vorliegendes Carotin oder Vitamin A liefert. Die mit dieser verbesserten Meth. an weiteren 70 Lebensmitteln festgestellten Carotin- u. A-Werte werden mit-

geteilt. (Indian J. med. Res. 24. 737—49. Jan. 1937. Coonoor, Nutrit. Res. Laborr.) SCHWAIBOLD.

**N. K. De**, *Die Assimilation von Vitamin A und Carotin durch Ratten von einigen gewöhnlichen Lebensmitteln, mit einer Bemerkung über den Umrechnungsfaktor I. U./E. (internationale Einheit: Extinktion), den die internationale Vitaminkonferenz vorschlug.* (Vgl. vorst. Ref.) Fütterungsverss. mit einer Grundnahrung u. Zulagen an Heilbuttlebertran, Lebertran, Eigelb, Butter, rotem Palmöl, Orangensaft, Papaya oder Amaranth, ferner mit zwei gemischten Futterarten. Unter resorbierter Menge wird die Differenz zwischen Zufuhr u. Ausscheidung (Faeces) verstanden. Die A-Resorption war unter den verschiedensten Bedingungen fast vollständig, während jeweils nur 45—65% des Carotins reteniert wurden. Der biol. Wert von Vitamin A ist demnach wesentlich höher als derjenige von Carotin. Körpergewicht der Tiere, Fett-, Hefe- u. Mineralgeh. der Nahrung hatten wenig Einfl. auf die Carotinresorption, große Dosen in öligem Lsg. wurden besser resorbiert als solche in Form von natürlichen Lebensmitteln (Amaranth). Die Unters.-Ergebnisse stützen den Umrechnungsfaktor I. U./E. = 1600. (Indian J. med. Res. 24. 751—66. Jan. 1937.) SCHWAIBOLD.

**H. Ellis C. Wilson, Bashir Ahmad, G. Ray und R. C. Guha**, *Der Vitamin-B<sub>1</sub>-Gehalt einiger gewöhnlicher indischer Lebensmittel.* Mittels des Rattenwachstumsvers. wurden bei 40 verschied. Prodd. die B<sub>1</sub>-Geh. festgestellt, die in tabellar. Zusammenstellung angegeben werden. (Indian J. med. Res. 24. 813—16. Jan. 1937. Calcutta, Inst. Hyg. and Public Health.) SCHWAIBOLD.

**Hans Molitor und W. L. Sampson**, *Über die Wirkungen hoher Gaben von natürlichem und synthetischem Vitamin B<sub>1</sub>.* Bei intravenöser Zufuhr von B<sub>1</sub> (natürlich u. synthet.) sind die akut tödlichen Dosen für Maus, Ratte, Kaninchen u. Hund 125, 250, 300 u. 350 mg/kg Körpergewicht; bei subcutaner bzw. peroraler Zufuhr sind die tödlichen Dosen jeweils 6- bzw. 40-mal höher. Bei der tödlichen Dosis geht Atemstillstand dem Herzstillstand voraus. B<sub>1</sub>-Lsgg. können ohne Verlust 30 Min. bei 120° sterilisiert werden. Wiederholte Injektionen werden gut vertragen (bei Ratte u. Meerschweinchen örtliche Reizerscheinungen). Der Abstand zwischen therapeut. wirksamer u. tox. Dosis ist so bedeutend, daß B<sub>1</sub> als prakt. ungiftig anzusehen ist. (Merck's Jber. 50. 51—64. 1936. Rahway, Merck Inst. Therapeut. Res.) SCHWAIBOLD.

**B. A. Peters und R. N. Cunningham**, *Vitamin B<sub>1</sub> und Diphtherie.* Verss. an Meerschweinchen u. klin. Beobachtungen ergaben, daß das Stadium der Glykolyse, das im Zusammenhang mit B<sub>1</sub> steht (Geh. des Blutes an Brenztraubensäure) durch das Toxin nicht beeinflußt wird u. B<sub>1</sub>-Zufuhr daher in dieser Hinsicht keine Wrkg. hat. (Lancet 232. 563—64. 6/3. 1937. Bristol, Ham Green Hosp.) SCHWAIBOLD.

**Franz Kisch**, *Vitamin B<sub>2</sub> (Lactoflavin) in der Behandlung funikulärer Myelose bei perniziöser Anämie.* Bei einem solchen Fall bewirkte Lebertherapie zwar Normalisierung des Blutbildes u. Hebung des gesamtomat. Zustandes, die neurolog. Störungen bildeten sich jedoch erst durch eine Injektionsbehandlung mit der B<sub>2</sub>-Komponente Lactoflavin zurück. (Wien. med. Wschr. 87. 194. 13/2. 1937. Wien u. Marienbad.) SCHWAIBOLD.

**Th. Moll und H. Wieters**, *Untersuchungen über Dehydroascorbinsäure.* (Vgl. C. 1936. I. 4321.) Eine wss. Lsg. von Dehydroascorbinsäure (Oxydation von Ascorbinsäure mit Chinon) ist antiskorbut. wirksam wie letztere, ist in wss. Lsg. nicht haltbar u. zerfällt in Ggw. von O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> in gleicher Weise (beschleunigt durch höhere Temp., stark saure oder alkal. Rk.). Beim Abbau der Dehydroascorbinsäure entstehen ascorbinsäureähnliche Stoffe, die biol. unwirksam sind. (Merck's Jber. 50. 65—87. 1936. Darmstadt, Merck, Hauptlabor.) SCHWAIBOLD.

**I. A. Goljanizkij und K. A. Brjuškova**, *Über das Vitamin C (L-Ascorbinsäure) im Tee.* Russ. Tee enthält ziemlich viel Ascorbinsäure (Jodtitration), 3—5 g (trocken) können als prophylakt., 10—15 g als therapeut. Dosis beim Menschen genügen. Das frische grüne Teeblatt ist C-reicher als andere grüne Pflanzen (165 mg-%). Die im Tee enthaltenen Tannide, Fermente usw. verhindern die Inaktivierung der Ascorbinsäure. Durch die Fermentierung wird inaktivierte Ascorbinsäure wieder aktiviert. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 1936. IV. 381—84. Moskau, Inst. f. Hämatologie, Inst. f. Teewirtschaft.) SCHWAIBOLD.

**Stanislaw Kazimierz Kon und Mearns Bruce Watson**, *Der Vitamin-C-Gehalt von Kuhmilch.* (Vgl. C. 1937. I. 1971.) Die frisch abgedesonderte Milch enthält nur die red. Form u. keine reversibel oxydierte Ascorbinsäure. Haltung der Tiere u. Jahreszeit hatten nur wenig Einfl. auf den C-Geh. der Herdenmilch (2,01 mg red. u. 2,37 mg

gesamte Ascorbinsäure in 100 ccm bei Stallhaltung, 2,06 bzw. 2,35 mg bei Weidegang). Der C-Geh. des Colostrums ist wenig höher als derjenige von Milch. (Biochemical J. 31. 223—26. Febr. 1937. Reading, Univ., Inst. Res. Dairying.) SCHWAIBOLD.

**S. Burt Wolbach**, *Vitamin C und die Bildung von intrazellulärer Substanz*. Es wird dargelegt, daß Vitamin C zur Bldg. aller Zellschubstanz nötig ist, deren Basis Kollagen bildet. (New England J. Med. 215. 1158—59. Dez. 1936. Boston, Harvard Univ. Med. School.) SCHWAIBOLD.

**Mohammed Abdo Abbasy**, *Die diuretische Wirkung von Vitamin C*. (Vgl. C. 1936. I. 1253.) Bei starken Dosen (gesunde u. kranke Kinder) trat eine spezif. diuret. Wrkg. der Ascorbinsäure ein. Die Möglichkeit der klin. Verwertung wird besprochen (milde Diurese, langsame Entwässerung des Organismus, mit doppeltem Wert bei gleichzeitigem Vorhandensein von Infektion). (Biochemical J. 31. 339—42. Febr. 1937. Cambridge, Univ., Nutrit. Labor.) SCHWAIBOLD.

**Ragnar Nicolaysen**, *Untersuchungen über die Wirkungsweise von Vitamin D. IV. Die Resorption von Calciumchlorid, Xylose und Natriumsulfat durch isolierte Dünndarmschlingen und von Calciumchlorid durch die Bauchhöhle der Ratte*. (III. vgl. C. 1937. I. 2399.) Die Ca-Resorption steigt bei Darmschlingen von n. u. rachit. Tieren mit steigender Ca-Konz., bei den letzteren jedoch erheblich langsamer. Die Resorptionsvorgänge von Ca durch die Bauchhöhle u. von Xylose u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durch den Darm waren bei n. u. rachit. Tieren gleich. (Biochemical J. 31. 323—28. Febr. 1937. Cambridge, Univ., Nutrit. Labor.) SCHWAIBOLD.

**Rudolf Schmid**, *Beiträge zur physiologisch-chemischen (insbesonders H-vitamin-ähnlichen) Wirkungsweise von Huminstoffen*. (Vgl. C. 1936. I. 1454.) Die Dosis letalis bei Kaninchen (intravenös) erwies sich von der Konz. der Lsg. des verabreichten Huminpulvers abhängig,  $>1\%$ ig. Lsgg. führten nach 1—3 Stdn. den Tod herbei. Die vorübergehende Veränderung des Blutbildes ähnelt der bei der Tuscheblockade der Milz. Bei percutaner Huminwrkg. traten im Harn u. Blut beim Menschen u. in der Haut beim Kaninchen hinsichtlich der angestellten Prüfungen keine Veränderungen auf. Durch perorale Zufuhr konnten drei infolge GYÖRGY-Diät (H-Mangel) schwer erkrankte Ratten wie bei Vitamin-H-Zufuhr vollkommen geheilt werden. Huminzufuhr per os bei einigen Hautkranken hatte teilweise Besserungen im Krankheitsbild u. Blutbefund zur Folge, hartnäckige Obstipationen konnten geheilt werden. (Arch. Dermatol. Syphilis 175. 344—53. 25/2. 1937. München, Univ., Dermatolog. u. Poliklinik.) SCHWAIB.

**A. Benthásath, St. Rusznyák und A. Szent-Györgyi**, *Vitamin P*. Hesperidin u. Dimethylhesperidin zeigten P-Wrkg., Quercitrin dagegen nicht. Der übliche experimentelle Skorbut (Meerschweinchen) setzt sich aus C- u. P-Avitaminose zusammen. Reine C-Avitaminose kann bei C-Mangel u. P-Zufuhr erzielt werden, P-Mangel allein verursacht keine klin. Erscheinungen. (Nature [London] 139. 326—27. 20/2. 1937. Szeged, Inst. Med. Chem.) SCHWAIBOLD.

**E. Schiff und C. Hirschberger**, *Die durch eine bisher unbekannt Substanz — der „fettlösliche T-Faktor“ — hervorgerufene Thrombocytosis*. Unters. an gesunden u. kranken Kindern u. Verss. an Ratten. Auch bei n. Kindern konnte regelmäßig Thrombocytosis hervorgerufen werden, u. zwar durch Sesamöl (auch in geringen Mengen); Vitamin A u. Lebertran waren unwirksam. Durch Bestrahlung wird der Faktor zerstört. (Amer. J. Diseases Children 53. 32—38. Jan. 1937. Berlin, JEWISH-Hosp.) SCHWAIB.

**D. O. Alpern**, *Über die neuro-humoralen Beziehungen in dem Gewebstoffwechsel*. Sammelreferat über die vom Vf. u. Mitarbeitern ausgeführten Arbeiten. (Ukrain. biochem. J. [ukrain.: Ukrainski biochemitschni Shurnal] 9. 481—87. 1936. Charkow, Medizin. Inst.) v. FÜNER.

**Caspar Tropp und Bruno Eckardt**, *Gehirn-Sphingomyelin bei Niemann-Pickscher Krankheit*. Im Gegensatz zu KLENK (C. 1935. II. 2969) fanden Vff. im Gehirn des von ihnen studierten Falles von NIEMANN-PICKScher Krankheit nicht ausschließlich Stearo-sphingomyelin. Die im Hydrolysat des isolierten Sphingomyelins (roh 13% der Trockensubstanz) nachgewiesenen Mengen Palmitin-, Lignocerin- u. Stearinsäure verhielten sich wie 1:1,5:6. Die für die Sphingomyelinsubstanzen der Leber u. der Milz bestehende Übereinstimmung (vgl. C. 1936. II. 3921) fehlte also beim Gehirn-sphingomyelin. Dagegen konnte die von KLENK nachgewiesene unbekannt Zucker-substanz ebenfalls aufgefunden werden. Die Gehirncerebroside waren auch in dem vorliegenden Falle sehr stark vermindert. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 245. 163—67. 29/1. 1937. Würzburg, Med. u. Nervenlinik.) GUGGENHEIM.

**W. M. Archangelski**, *Der Einfluß von chemischen und hormonalen Faktoren auf die höhere Nervenfunktion von kastrierten Hunden*. Durch frühere Arbeiten wurde vom Vf. gezeigt, daß die Funktion der Rinde der großen Gehirnhalbkugeln bei den kastrierten Hunden (für Tiere vom Inhibitorstyp) auch längere Zeit nach der Kastration nicht mehr zur ursprünglichen Wrkg.-Höhe zurückkommt. Vf. versucht die durch Kastration gestörte Funktion durch Zuführung von Br, Coffein u. verschied. Hormonpräpp. der Sexualdrüsen (Spermin, Spermin von Pell, Spermokrin, SÉQUARD-Fl.), per os oder subcutan gegeben, auf die ursprüngliche Höhe zu bringen, kann aber durch die angewandten Mittel das gestellte Ziel nicht erreichen. (Ukrain. biochem. J. [ukrain.: Ukrainski biochemitschni Shurnal] 9. 489—509. 1936. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Mediz. Inst.) V. FÜNER.

**K. Bernhard und Marianne Andreae**, *Stoffwechselfersuche mit Dicarbonsäuren*. Nach Verfütterung von 50 g Bernsteinsäure an einen Hund wurden im Harn nur 0,22% wieder aufgefunden. Bei Adipinsäure schwankte nach Verss. am Hund u. am Menschen die Ausscheidung je nach der verfütterten Menge zwischen 6 u. 63%, bei Korksäure zwischen 44 u. 78%, bei Sebacinsäure zwischen 17 u. 37%. Als Abbauprod. der Korksäure ließ sich Adipinsäure, als Abbauprod. der Sebacinsäure Kork- u. Adipinsäure nachweisen. Die Verss. bestätigen also die geringe Ausnutzung der Dicarbonsäure C<sub>8</sub> u. C<sub>10</sub> u. bis zu einem gewissen Grade auch der Adipinsäure. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 245. 103—06. 29/1. 1937. Zürich, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) GUGGENHEIM.

**Hidekazu Tanaka und Keisiro Saizyo**, *Über die Resorption von Glucose in die Pfortader bei splenektomierten Hunden*. Entfernung der Milz bewirkte bei den Vers.-Tieren keine deutliche Abnahme der Zuckertoleranz. (Tohoku J. exp. Med. 30. 279—86. 30/1. 1937. Sendai, Univ., Physiol. Labor. [Orig.: engl.] SCHWABOLD.)

**S. I. Winokurov und J. A. Trozki**, *Kreatinurie als Folge der Fleischgabe bei der Erschöpfung der Kohlenhydratvorräte im Organismus*. (Vorl. Mitt.) Zur Beurteilung des Grades der Verarmung an Kohlenhydratvorräten im Organismus nach einer körperlichen Arbeit wurde die Ausscheidung von Kreatin in Harn nach der Zuführung von Fleisch verfolgt u. festgestellt, daß bei körperlicher Leistung (25 km Marsch) Kreatinurie in dem Fall gar nicht oder nur kurz auftritt, wenn der Kohlenhydratgeh. der Ration ausreichend für den Verbrauch des Organismus für die Leistung ist; beim Mangel an Kohlenhydratvorrat führt die Zugabe an Fleisch zu starker Kreatinurie. Diese Beobachtung der Kreatinurie als Folge der Erschöpfung von Kohlenhydratvorräten erscheint stärker ausgeprägt zu sein als die Verschiebung des Verhältnisses zwischen dem Gesamt-N-Geh. u. dem Kreatin-N-Geh. im Harn. (Ukrain. biochem. J. [ukrain.: Ukrainski biochemitschni Shurnal] 9. 583—91. 1936. Charkow, Ukrain. Inst. f. Ernähr.) V. FÜNER.

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

**P. L. Fan**, *Anwendung einer fünfwertigen Antimonverbindung zur Behandlung von Kala-azar beim Kinde*. Vf. berichtet eingehend über die Behandlung eines Kindes mit Kala-azar mit der Diäthylaminverb. des p-Aminophenylstibinats. Anschließend gibt er eine Übersicht über den therapeut. Wert der Verb. bei Kala-azarbehandlung von nordchines. Kindern. (Amer. J. Diseases Children 52. 887—91. Okt. 1936. Tsinan, China.) MAHN.

**Wayne Gordon**, *Die Ausscheidung von Ferrocyanid beim Menschen in Beziehung zur Freisetzung des Harnstoffs*. An 102 Personen wurde der Na-Ferrocyanidausscheidungstest für die renale Funktion mit dem gleichzeitigen Freisetzen von Harnstoff bei einer Harnstoffspiegelbreite von 6—130% untersucht. Die Ausscheidung intravenös gegebenen Na-Ferrocyanids (0,28 g) beträgt bei n. Personen in der 1. Stde. 24, in der 2. Stde. 35 u. in der 3. Stde. 50%. Die Korrelation zwischen Harnstofffreisetzung u. Ferrocyanidausscheidung beträgt etwa 0,7 für jede dieser 3 Perioden. 1 Stde. genügt als Testzeit. Abschließend wird die physiol. Bedeutung des Testes diskutiert. (Amer. J. med. Sci. 192. 208—17. Aug. 1936. Chicago, Ill., Univ.) MAHN.

**Hans Handovsky**, *Über den Mechanismus und die therapeutische Bedeutung der stoffwechselfördernden Wirkung der Dinitrophenolderivate*. Zusammenfassender Vortrag. Auf die vom Vf. an Tauben untersuchte Rk. zwischen A. u. Dinitrophenol (DNP) wird etwas ausführlicher eingegangen, weil die Unters. bisher noch nicht veröffentlicht wurden. Vf. schließt aus seinen Vers.-Ergebnissen, daß DNP die A.-Verbrennung im Organismus beschleunigt. (Wien. klin. Wschr. 49. 1301—04. 23/10. 1936. Gent [Gand]. Reichsuniv., J. F. HEYMANS-Inst. f. Pharmacodyn. u. Therap.) MAHN.

**Minoru Hatano und Keisiro Saizyo**, *Epinephrinsekretion bei Hunden nach Rhodeinverabreichung*. Rhodein (Glykosid aus *Rhodea japonica* Roth), intravenös gegeben, steigert bei Hunden in Dosen von 0,8—0,9 mg/kg die *Epinephrinsekretion*. In einigen Fällen war der Anstieg der Epinephrinsekretion dem Vergiftungsbild konkurrenz. In einem einzelnen Falle war ein bes. starker Anstieg zu beobachten. Der Blutzucker wird durch Rhodein erniedrigt. Die Vergiftungserscheinungen nach Rhodein sind Nausea, Erbrechen, Urination, Defäkation, Veränderung der Atmung, vorübergehende Verlangsamung des Herzschlages u. bei starker Dosierung lang anhaltende Steigerung des Blutdruckes. (Tohoku J. exp. Med. **29**. 563—74. 31/10. 1936. Sendai, Tohoku Imp. Univ., Physiol. Labor. [Orig.: engl.] MAHN.

**Keisiro Saizyo und Minoru Hatano**, *Wirkung von Vitacampher auf die Epinephrinsekretion bei Hunden*. Intravenös oder subcutan gegebener *Vitacampher* (aus dem Urin von mit Campher vergifteten Hunden gewonnen) verursacht bei wirksamer Dosierung bei Hunden Konvulsionen, starke arterielle Blutdrucksteigerung, Pulsbeschleunigung u. entsprechend den geschilderten Symptomen erhöhte Epinephrinsekretion. Der Blutzucker ist für längere Zeit gesteigert. (Tohoku J. exp. Med. **29**. 555—62. 31/10. 1936. Sendai, Tohoku Imp. Univ., Physiol. Labor. [Orig.: engl.] MAHN.

**Hellmut Doenecke**, „Nr. 4827“ ein neues Narkotikum für die Hundeprazis. Ein neues *Barbitursäurepräp.* „Nr. 4827“ wird von Vf. als ein sehr brauchbares Kurz-narkotikum, aber auch für länger dauernde Eingriffe geeignet, für die Hundeprazis bezeichnet. (Dtsch. tierärztl. Wschr. **45**. 1—3. 2/1. 1937. Breslau, Univ., Veterinär-Inst.) FRANK.

**Robert Karl Preisz**, *Schmerzstillung mit Cibalgin-Suppositorien*. *Cibalgin-Suppositorien* erwiesen sich als sehr gut schmerzstillend, es konnten damit in einigen Fällen große Mengen Morphin eingespart werden. (Wien. med. Wschr. **87**. 53—54. 9/1. 1937. Budapest, Charité.) FRANK.

**Schneider**, *Erfahrungen mit intramuskulären Injektionen von Lacarnol bei Neuralgien*. Durch Injektionen des kreislaufwirksamen Nucleosidpräp. *Lacarnol* konnten Neuralgien günstig beeinflusst werden. (Wien. med. Wschr. **87**. 54—55. 9/1. 1937.) Fk.

**A. Poehlmann**, *Jodipin und Liquor*. *Jodipin* (MERCK), in neuer dünnfl. Form, vermag, intramuskulär zugeführt, einen patholog. veränderten Liquor günstig zu beeinflussen. Vf. hält *Jodipin* zur Einleitung der spezif. Behandlung bei der Neuroleues für bes. geeignet. (Münch. med. Wschr. **84**. 22—25. 1/1. 1937. München, Univ., Hautklinik.) FRANK.

**J. A. Th. Ligterink, Ch. Simons und N. Speijer**, *Einfluß von Pernaemon auf die Cholesterinämie und das psychotische Bild der Involutionsmelancholie*. Einspritzungen von Leberextrakt *Pernaemon* bei 6 Fällen der Krankheit ergaben eine Senkung des vorher erhöhten Cholesteringeh. im Blut, ohne aber das psychot. Bild zu verändern. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **81**. 768—70. 20/2. 1937. Het Apeldoornsche Bosch.) GD.

**I. C. Albricht und Mej. C. Nieuwenhuys**, *Die Wirksamkeit von Methylenblau gegen Vogel malaria*. *Methylenblau* hat auf *Plasmodium relictum* (Kanarienvogelmalaria) nur wenig Einfl., weit mehr auf *Haemoproteus orizivorae* (Reisfinkenmalaria). Es besitzt also eine ausgesprochene Wrkg. auf Gameten. Bemerkenswert ist, daß es intramuskulär viel wirksamer als oral ist. Zusammen mit Chinin steigert es sehr dessen Wrkg. auf *Plasmodium relictum*. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde **81**. 483—88. 30/1. 1937. Utrecht, Univ.) GROSZFIELD.

**T. J. Le Blanc und Mell B. Welborn**, *Die gewöhnliche Erkältung: die Wirkung von Merthiolat als einem therapeutischen Mittel*. Die Behandlung mit wss. *Merthiolat*slg. (1:1000) erwies sich bei gewöhnlicher Erkältung nicht wirksamer als die Anwendung von physiol. Salzlösung. (Amer. J. Hyg. **24**. 343—49. Sept. 1936. Cincinnati, Ohio, Univ., Dep. Preventive Med., Coll. Med.) MAHN.

**Foster Kennedy und Alexander Wolf**, *Versuche mit Chinin und Prostigmin bei der Behandlung von Myotonie und Myasthenie*. *Chinin* mildert die Krankheitserscheinungen der Myotonie u. steigert diejenigen der Myasthenie, während *Prostigmin* sich umgekehrt verhält. In gleicher Weise verhielten sich andere Medikamente, je nachdem sie vagoton. oder sympaticoton. wirkten. Myotonie u. Myasthenie sind prim. Erkrankungen des Muskels oder der Nervenmuskelbindung. (Arch. Neurol. Psychiatry **37**. 68—74. Jan. 1937. New York.) SCHNITZER.

**Hiraku Takahashi, Sigetuna Nakaya, Tomio Takahashi und Yos o Kato**, *Über die minimale amplitudenvergrößernde und minimale stillstanderzeugende Dosis der Digitalisblätter und ihrer Präparate*. I. Versuch an Fröschen. Die Unterr. an Fröschen mit

verschied. Sorten von *Digitalisblättern*, verschied. pharmazeut. u. chem. *Digitalispräpp.* u. *Strophanthin* zeigten, daß das Verhältnis der minimalen stillstanderzeugenden Dosis zur minimalen amplitudenvergrößernden Dosis bei den verschied. Substanzen beträchtliche Unterschiede aufweist. So bewegen sich die Verhältniszahlen zwischen 30 u. 223. Vf. führt diese Differenz darauf zurück, daß der amplitudenvergrößernden u. der stillstanderzeugenden Wrkg. verschied. Ursachen zugrunde liegen. (Tohoku J. exp. Med. 29. 513—18. 31/10. 1936. Sendai, Kaiserl. Tohoku Univ., Pharmak. Inst. [Orig.: dtsch.]) MAHN.

**K. K. Chen** und **T. Q. Chou**, *Wirkung und Toxizität von Menisin und Menisidin*. Menisin ( $C_{16}H_{22}O_3N$ ) u. Menisidin ( $C_{36}H_{41}O_6N_2$ ), Alkaloide aus Mu-fang-chi, Verursachen bei Tauben Erbrechen, bei Frosch u. Katze Herzlähmung u. Blutdrucksenkung. Die glatte Muskulatur des isolierten Kaninchendarmes u. Meerschweinchenuterus wird zuerst erregt, dann gehemmt u. gelähmt. Beim Warmblüter erzeugen beide Alkaloide klon. Krämpfe, beim Frosch Lähmung. (Chin. J. Physiol. 11. 29—34. 15/1. 1937. Indianapolis, USA, Lilly Research Labor.; Peking [Peiping], National Acad. Inst. of Materia medica; Shanghai, Sino-French Univ.) ZIPEL.

**L. van Itallie**, *Bestimmung des Zeitpunktes, in dem bei chronischer Arsenvergiftung das Gift beigebracht wurde*. Beschreibung einiger Fälle mit Verss., aus der Lokalisation des As im Haar den Zeitpunkt der As-Aufnahme zu ermitteln. Einzelheiten im Original. (Pharmac. Weekbl. 74. 206—09. 20/2. 1937. Leiden.) GROSZFIELD.

**H. C. Dudley**, *Toxikologie des Selens*. III. *Bestimmung von Selen in Luft-Gas-Staubgemischen*. (II. vgl. C. 1936. II. 2164.) Die Se-haltigen Gas-Luftgemische werden zur Best. des Se-Geh. durch 2 Gaswaschflaschen geleitet. Jede Waschflasche enthält 50 ccm 40—48 $^{\circ}$ /sig. HBr mit 10 $^{\circ}$ /o freiem Br. Mit dieser Anordnung lassen sich Se-Konz. von 0,005—0,30 mg Se/l Luft ermitteln. Die Meth. ist für Se-Wasserstoff, Methyl- u. Äthylselenid oder  $SeO_2$  anwendbar. — Ist der Se-Geh. einer Se-staubhaltigen Luft zu bestimmen, so wird der Se-Staub durch ein Glasfrittenfilter mit aufgelegter Asbestschicht aus der Luft entfernt u. direkt bestimmt. Die Luft kann dann auf gasförmiges Se untersucht werden. (Amer. J. Hyg. 24. 227—36. Sept. 1936. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Biochem. Labor., School Hyg. and Publ. Health.) MAHN.

**Herbert Elbel**, *Blutalkoholkonzentration und Alkoholwirkung*. An 10 Personen wurde der Zusammenhang zwischen *Blut-A.-Konz.* u. *Leistungsfähigkeit* untersucht, wobei bedeutende Leistungsausfälle, bes. quantitativer Art, beobachtet wurden, u. zwar bei *Blut-A.-Gehh.*, die noch keineswegs eine Trunkenheit im persönlichen Sinne bedingen. Wesentlich für den physiol. Ablauf der A.-Umsetzung erwiesen sich individuelle u. Dispositionseinflüsse u. vorhergegangene Nahrungsaufnahme, die psych. Wrkg. steht jedoch in enger Beziehung zum *Blut-A.-Geh.*, wobei die Schädigung um ein Vielfaches der Zunahme der Blutwerte ansteigt. Gegenüber der reinen Diffusionstheorie WIDMARKS wird auf Grund der vorliegenden Verss. die maßgebende Rolle des autonomen Nervensyst. auf den Ablauf der A.-Resorption, Umsetzung u. Wrkg. betont. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 28. 64—75. 1937. Göttingen, Univ., Inst. f. gerichtl. Medizin.) FRANK.

**Philipp Schneider**, *Beeinflussung der Magenschleimhaut bei Paraldehydvergiftung*. An Hand eines Vergiftungsfalles u. auf Grund experimenteller Verss. beweist Vf., daß *Paraldehyd* auf keinen Fall ein lokales Ätzmittel ist, da an der Magenschleimhaut niemals Ätzspuren oder ausgesprochene Ätzschorfe aufzufinden waren. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 28. 256—58. 1937. Wien, Univ., Inst. f. gerichtl. Medizin.) FRANK.

**Herman W. Taylor** und **Maxwell Schram**, *Phenobarbitalvergiftung*. Vf. beschreiben einen Fall von *Phenobarbitalvergiftung* bei einem 10-jährigen Jungen mit rheumat. Endocarditis. Die Vergiftung verursachte Stomatitis, Pharyngitis, Konjunktivitis u. morbillöähnliche Dermatitis. Der Blutblättecheng. stieg im Laufe von 14 Tagen von 20000 wieder zur n. Höhe von 300000 an. Überraschend war, daß der Herzzustand nach der Phenobarbitalvergiftung eher verbessert als verschlechtert war. (Arch. Pediatrics 53. 670—75. Okt. 1936. Brooklyn, Kings County Hosp., Div. Pediatrics.) MAHN.

**Torsten Bruce**, *Über die Lungenkapazität von an Silicose erkrankten Töpfereiarbeitern in den verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung*. Klin. Bericht. Tabellen. (Trans ceram. Soc. 35. 561—69. Nov. 1936. Stockholm.) GRIMME.

**C. H. Beek**, *Dermatitis bullosa durch Petroleum*. Beschreibung eines Falles, der durch Überempfindlichkeit gegen Leuchtpetroleum bedingt war. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 81. 472—76. 30/1. 1937. Haag [s Gravenhage].) GROSZFIELD.

**F. Hoffmann**, *Perniciosa und Trichloräthylen*. Klin. Bericht über einen Fall von perniziöser Anämie bei einem 54-jährigen Chemigrphen, der mehrere Jahre lang zum Reinigen von Cu- u. Zn-Platten *Trichloräthylen* verwendet hatte. (Med. Welt 11. 12 bis 13. 2/1. 1937. Stuttgart, Städt. Katharinenhospit.) FRANK.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**A. Torstensen Dalsgaard**, *Über Dosierungsfehler bei Pillen, hergestellt durch Ausspritzung*. Vortrag. Vf. zeigt, daß für die Konstanz des Durchschnittsgewichtes das Mengenverhältnis zwischen lyophoben u. lyophilen koll. Stoffen in der Pillenmasse (untersucht wurden Baldrian-Sagralinpillen u. Pil. aperientes Withii) wichtig ist. Hefepulver konnte mit Erfolg zur Einstellung auf exakte Dosierung angewandt werden. Auf Grund der Bestimmungen der Dosierungsunsicherheit ist der Dosierungsfehler auf höchstens  $\pm 1-2\%$  zu setzen. (Dansk Tidsskr. Farmac. 11. 21—36. Febr. 1937. Bispebjerg, Hospitalsapothek.) E. MAYER.

**I. Chaikin**, *Ocimum Canum Sims*. Über *Ocimum Canum Sims* als russ. *Campherquelle*. (Sammelh. Fragen Pharmazie [russ.: Sbornik State po Woprossam Farmazii] 1936. 42—47.) SCHÖNFELD.

**Frank G. Brockman**, *Gewichtsunterschiede im Inhalt von Gelatine kapseln*. Unters. über Abweichungen des Gewichtes des Inhalts von Gelatine kapseln von festgestellten Mittelwerten. (Amer. J. Pharmac. 108. 444—47. Nov. 1936.) GORBAUCH.

**F. Sonntag** und **E. Kuhlmann**, *Über Untersuchungen homöopathischer Zubereitungen. Ein Beitrag zur Kenntnis von Helleborus orientalis*. Vff. weisen sowohl in der Wurzel als auch in der homöopath. Urtinktur von *Helleborus orientalis* Kohlenhydrate, Glykoside u. Alkaloide nach. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 52. 227—29. 24/2. 1937. Regensburg, Iso-Werke A.-G.) GORBAUCH.

**A. Kuhn**, *Wissenschaftliche Betriebsführung bei der Herstellung biologischer Heilmittel*. Kurzer Überblick über die Arbeitsmethoden zur Darst. u. Prüfung biol. Arzneizubereitungen. (Chemiker-Ztg. 61. 125—28. 6/2. 1937. Radebeul b. Dresden.) GORB.

**W. F. Opotzki**, **A. F. Tjulpina** und **Z. A. Leiderman**, *Die Herstellung von mit Wasserstoff reduziertem Eisen*. Es werden verschied. Verff. der Herst. von *Ferrum reductum* für pharmazeut. Zwecke besprochen u. folgendes Verf. als das beste zur Anwendung vorgeschlagen: Fe-Späne werden in sulfatfreier HCl gelöst, aus der klaren Lsg.  $\text{FeCO}_3$  mit sulfatfreiem  $\text{NaHCO}_3$  gefällt, das erhaltene Carbonat gewaschen, getrocknet u. gegläht; das Oxyd wird in einem Drehofen bei ca.  $750^\circ$  mit  $\text{H}_2$  oder einem durch Zers. von  $\text{NH}_3$  entstandenen Gemisch aus  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  reduziert. Das erhaltene Prod. entspricht allen Vorschriften des Arzneibuches. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 11. 231—36. 1936. Ukrain. wissensch. chem. Inst.) v. FÜNER.

\* **G. Dultz**, *Beitrag zu dem Kapitel Lebertran*. Best. des Vitamin-A-Geh. in Lebertranen verschied. Herkunft u. in Emulsionen mittels der CARR-PRICE-Reaktion. Deutscher Lebertran erwies sich dem ausländ. als ebenbürtig. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 52. 193—96. 17/2. 1937. Dresden, Inst. f. Arzneimittelprüfung der Deutschen Apothekerschaft.) GORBAUCH.

**Giovanni Delfini**, *Puder in der Pharmazie*. Sammelbericht über Herst. u. Verwendung von Pudern. (Farmac. ital. [2] 4. 497—500. 1936.) GRIMME.

**K. Bodendorf**, *Untersuchung einer in Brasilien gegen den Biß giftiger Schlangen verwendeten Droge Pao de cobra*. Die Droge enthielt Allantoin. Alkaloidrkk. waren nicht eindeutig. (Arch. Pharmazeut. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 275. 140—41. Febr. 1937. Berlin, Univ.) GORBAUCH.

**Felix Diepenbrock**, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Geheimmittel*. (Untersuchungsbefunde von C. Griebel, Berlin-Charlottenburg, Preuß. Landesanstalt für Lebensmittel-, Arzneimittel- u. gerichtliche Chemie.) *Aramint Gold* (Destillat gegen Zahn- u. Kopfschmerzen, Husten usw.): Pfefferminzöl, dem das Menthol zum Teil entzogen war. — *De-Dro-Blutreinigungstee Nr. 28* sollte bestehen aus: Flockenblumen, Gicht-, Gold-, Hütschelblumen; Garben-, Ginster-, Kamillen- u. Kleeblüten; Bärentrauben-, Birken-, Gandelbeeren-, Kronsbeeren- u. Sennesblättern. Anis-, Fenchel-, Kümmel-, Petersilien- u. Wacholderfrüchten. Gefunden wurden: Korn-, Schlüssel- u. Ringelblumen; Hollunder-, Schafgarben- u. Besenginsterblüten, Kamillen, weißer Klee, Bärentrauben-, Heidelbeer-, Preiselbeer- u. Sennesblätter, Anis, Fenchel, Kümmel, Petersilienfrüchte, Wacholderbeeren. Die Drogen waren unzerkleinert. — *De-Dro-*

*Husten-Tee Nr. 26* sollte enthalten: Eibisch-, Hollunder-, Huflattich-, Linden-, Malven-Schafgarben- u. Veilchenblüten. Klatschrosen, Korn-, Ringel-, Schlüssel-, Sporn-, Stein-, u. Wollblumen, Katzenpfötchen, Kronsbeeren- u. Waldbeerenblätter, Wundklee; Anis-, Ebereschens-, u. Fenchelfrüchte, Bockshornsamens, Hagebutten- u. Leinsamen, Perlgerste, Wasserfenchelfrüchte, doch waren Eibisch-, Malven- u. Veilchenblüten sowie Wollblumen nicht nachweisbar. Die Drogen waren unzerkleinert. — *De-Dro-Nerven- u. Schlaftee Nr. 29* sollte bestehen aus Johannis-, Kammer-, Ritter- u. Roggenblumen, Klee- u. Sonnenkronenblüten, Hopfen, Ringelrosen, Wrangenswörtelsamen. Gefunden: Schlüsselblumen, Kamillen, Ritterspornblüten, Kornblumen, Wundklee, Ringelblumen, Hopfen u. Engelwurzfrüchte, sämtlich unzerkleinert. — *De-Dro-Tee Nr. 12 für alle Tage* (DE-DRO-ZENTRALGENOSSENSCHAFT DEUTSCHER DROGISTEN, E. G. M. B. H., Dresden-N.) soll enthalten: Bickbeeren-, Brohmer-, Herzfreude-, Herztee-, Herzrost-, Himmelbeeren-, Minzen-, Netelen- u. Waldbeerblätter, Hasenklee- u. Linenteeblüten, Gilken- u. Siehelblumen, Zimtee. Gefunden: zerkleinerte Brombeer-, Himbeer- u. Preiselbeerblätter, Wundklee, Lindenblüten, Kornblumen, Ringelblumen, Brennessel, Pfefferminze, Melisse, Waldmeister u. Zimt. — *Elstermanns Karamellen Nr. 3* (WILLY ELSTERMANN, Berlin), Abführmittel, enthielten je Karamelle ca. 0,07 g Phenolphthalein. Mit Menthol u. dgl. aromatisiert. — *Exotin Nr. 15* (H. C. KNOCHE, Wuppertal-Elberfeld), Mittel gegen Herz-, Lungen-, Leber-, Gallen-, Magen-, Darm- usw. leiden, Basedow, Skorbut usw., bestand aus gelblichgrauer Schüttelmixtur in 200 ccm-Flasche. Verdunstungsrückstand 42,1%; Asche 16,7%. Der voluminöse unlösl. Anteil bestand hauptsächlich aus einem CaCO<sub>3</sub>-Eiweißpräp. mit relativ geringem Eiweißgeh., verquollenen Teilstücken von Kartoffelstärke u. Stärkesphäriten. Der lösl. Anteil bestand aus alkoholhaltigem Auszug aus einer eisengrünenden Gerbstoff enthaltenden Droge, der mit Zucker gesüßt u. Stärke gelöst enthielt. Charakterist. Pflanzenstoffe nicht nachweisbar. — *Exotin Nr. 18* (Herst. ders.) gegen Nervenleiden aller Art, Hysterie, Epilepsie zeigte mit Exotin Nr. 15 weiteste Übereinstimmung, schien aber mit Himbeersaft gefärbt. Verdunstungsrückstand 41,7%; Asche 13,7%. — *Febronalin* (Febronal „2“) (Dr. WIDER & Co., CHEM. FABR. LEONBERG) in den ca. 0,7 g schweren Tabletten wurden Natriumcitrat, Maisstärke u. Formaldehyd nachgewiesen, der möglicherweise in Form von Paraformaldehyd vorlag. — *Filigo-Zahnpasta* (FILIGO, Fabr. pharm. u. chem.-techn. Präpp., Berlin-Charlottenburg): mit Pfefferminzöl aromatisierte, mit KClO<sub>3</sub> hergestellte Zahnpasta mit hohem Seifengeh. u. stark. alkal. Reaktion. Die verwendete Seife (vorwiegend Kaliseife) enthielt noch freies Alkalicarbonat u. sehr geringe Mengen von freiem Ätzkali. — *Forte-Misteltropfen* (BIOLOG. KURPRÄPARATE, Berlin), Vorbeugungsmittel gegen Arteriosklerose usw., war ein nur wenig A. enthaltender gesüßter Mistelauszug. Verdunstungsrückstand 30,6%; Asche 1,4%. — *Frebar-Tee* (PHARKA, Fabr. pharm. Präpp., Berlin): unzerkleinerte Rosmarinblätter. — *Hamburger Hustenfeind* (Dr. LANDOLT & Co., Hannover) war brauner, hauptsächlich nach Thymianextrakt riechender Sirup mit 56% Verdunstungsrückstand mit 0,59% Mineralstoffen. Der hohe NaCl-Geh. ließ auf Zusatz von Seesalz schließen. Anscheinend enthält das Mittel auch eine Kieselsäuredroge. — *Ibō* (Dr. HERRMANN OSCHMANN, Düsseldorf), Schlankheitsmittel, war eine Harnstoff-B(OH)<sub>3</sub>-Zubereitung mit rund 17,5% B(OH)<sub>3</sub>. Tägliche Dosis der letzteren 1,3 g. — *Jod-Schwefel Kräuter-Badesatz* nach Dr. med. LÖHR (PHARM. LABOR. FLOHR-NOA, Berlin-Niederschönhausen) war durch Uranin gelbrot gefärbtes u. durch äther. Öle stark aromatisiertes Salz mit geringem Zusatz von NaJ. Daneben kleines Röhrchen mit etwa 2 g eines durch Uranin gefärbten Gemenges von NaCl u. Alkalisulfid, von dem dem Bad jeweils etwas (!Ref.) zugesetzt werden sollte. — *Jomasaft* (LABOR. E. WALTHER, Halle-Trotha): mit Süßwein hergestellter vegetabil. Auszug, anscheinend nur aus Baldrianwurzel. — *K<sup>3</sup> Kohlensäure Milchkreide* (KOSMETIK-LABOR. HENNEBERG, Berlin): im wesentlichen parfümierte Kreide mit geringfügigem Zusatz von Milchbestandteilen. — *L. P. C. Lupocid*, Hautheilsalbe *We Pe's Every* (DEUTSCHE LUPOCID GES. MEINZER & PETER, Karlsruhe) gegen Lupus aller Formen, Gewerbeckzeme usw. wird in 4 Stärken (20, 27, 33 u. 40%ig) hergestellt u. soll als wirksame Bestandteile namentlich Carvacrol u. Chlorcarvacrol enthalten. Gefunden: große Mengen Salicylsäure, außerdem β-Naphthol, Carvacrol, Wismutsubnitrat u. Talkum in Salbenkörper aus weißem Vaseline u. geringen Mengen eines Lanolinkörpers. Auch chloriertes Carvacrol möglicherweise in geringer Menge vorhanden. — *Maydhuwul* (HELENE OHM, Berlin) gegen schwere Nervenleiden, Impotenz, Ohrensausen usw., war graues, lockeres Pulver, in W. nur sehr wenig löslich.

Hauptsächlich Kieselgur, Knochenmehl, kohlige u. erdige Bestandteile u. zum Teil chlorophyllhaltige Pflanzenpulver (Schachtelhalm, Hohlzahn, Schafgarbe, Malve u. Lindenblüte). Mit HCl ziemlich starke  $H_2S$ -Entwicklung. Häufig vorhandene, meist deformierte Pollen von *Picea* oder *Abies* ließen auf Herkunft aus torfartigen Stoffen schließen. — *Menstruationstee Frebar* (PHARMA, Berlin): unzerkleinerte Rosmarin- u. zerkleinerte Sennesblätter. — *Reitza Mineralsalz-Karamellen* (LABOR. HEINR. REITZ, Koblenz): unter Zusatz verschied. äther. Öle hergestellte Bonbons. — *Neo-Menstrin* (PROVIDOL-WERKE DR. SCHWEITZER, Berlin-Reinickendorf), grüne Gelatine kapseln mit je etwa 0,3 g. Deklaration: Chinin, Extr. aloes, absynth. Öl. Rut., Carophyll., Cinnam, Ricin.“ Gefunden: hauptsächlich äther. Öle (vorwiegend Zimtöl, anscheinend auch Rautenöl), Chininhydrochlorid, Aloe oder Aloeextrakt, fettes Öl (nicht Ricinusöl). — *Noa's Kräuter-Bade-Salz* (PHARM. LABOR. FLOHR-NOA, Berlin-Niederschönhausen): mit Fluorescein-Na gelbrot gefärbtes u. mit Gemisch äther. Öle aromatisiertes Badesalz. — *Pohli-Creme* (Schönheitshersteller) (GEORG POHL, kosmet. Labor., Berlin) enthielt als wirksame Bestandteile weißes Quecksilberpräcipitat u. Salicylsäure u. zwar *Pohli-Creme mild* (in Tuben) rund 2%, *Pohli-Creme stark* rund 4% u. *Pohli-Creme dreifach stark* rund 5,5% des ersteren. Gegen Sommersprossen usw. — *Priebe's Universalkur* (CHEM. LABOR. ALBERT PRIEBE, Erkner b. Berlin) besteht aus 2 Fl.: 1. PRIEBE's Universal-Reinigungskur Nr. 1 (mit Weinsäure bzw. Weinstein versetzter Drogenauszug (Chinarinde, Wacholderbeeren, Stiefmütterchen waren nachweisbar). 2. PRIEBE's Universalreinigungskur Nr. 2 (200 g) war Erdnußöl. Gegen Gallensteine, Leber- u. Magenleiden, Asthma usw. — *Salucin*: Auszug aus Kohlenasche u. anscheinend mit Cinalol identisch. — *Satio-Kapseln* (APOTH. DR. KERNDL, Berlin): Amylum-Deckelkapseln mit je etwa 0,3 g eines Gemenges von Pflanzenextrakten (darunter anscheinend Kola-Extrakt) u. MgO. „Kopfschmerzschutzmittel“ — *Silphoscalin* (CARL BÜHLER, Pharm. Präpp., Konstanz a. Bodensee): 0,4 g schwere Tabletten aus Gemenge von Drogenpulvern (Schachtelhalm u. weißer Senf waren allein nachweisbar), Calciumphosphat, Calciumglycerophosphat, medizin. Kohle, Milchzucker, etwas Li-Salz u. äther. Öl, anscheinend auch etwas Sr-Salz. Die Deklaration trifft im wesentlichen zu. — *Sofort fort* (CHEM. LABOR CH. HOLZKAMP, Berlin-Neukölln) zur Entfernung von Nagel u. Hornhaut u. Hühneraugen: Lsg. von Kaliseife (Verdunstungsrückstand rund 18%) mit 2,8% freiem KOH. — *Veju* (Venus Jupiter) (CHEMEY, Hermsdorf b. Berlin) gegen Fettsucht u. Gicht: Oblatendeckelkapseln von je 0,3 g Inhalt (Gemenge von Pflanzenpulvern,  $Na_2SO_4$ , Salicylsäure, Phenacetin u. Antipyrinderivat. Von den Drogen war nur vorwiegend Senna zu identifizieren, der angebliche Hauptbestandteil, Blasenfang, dagegen nicht nachweisbar. — „*Vierfach stark*“ (ECHPRON, pharm. Labor., Berlin-Zehlendorf) gegen Arterienverkalkung, Heufieber, Epilepsie usw.: anscheinend deklarationsgemäß 99 Teile Mistelkonzentrat u. 1 Teil Aloe. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 51. Nr. 105. 1936. Beil.-Heft 15, Lfg. 1 u. 2, S. 1—41.) HARMS.

**R. Franck**, *Chromatographische Adsorptionsanalyse in der Pharmazie*. III. *Qualitative Untersuchung einiger Arzneistoffe und Arzneizubereitungen*. (II. vgl. C. 1937. I. 928.) Angabe von Chromatogrammen für galen. Zubereitungen u. einige pharmazeut. verwendeten Farbstoffe, sowie Chlorophyll u. Carotinoide. (Arch. Pharmaz, Ber. dtseh. pharmaz. Ges. 275. 125—41. Febr. 1937. Königsberg, Univ.) GORBAUCH.

**George F. Reddish**, *Bestimmung der antiseptischen Wirkung. Kritik der Allenschen Methode zur Prüfung von Antiseptica*. Vf. verwirft die ALLENSche Methode. (Soap 12. Nr. 10. 96—97. Okt. 1936.) GRIMME.

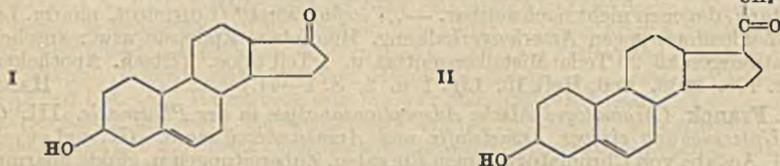
**S. M. Umanski**, *Über die chemische Normung von Cortex frangulae*. Nach TUNMANN gelingt es nicht, die Anthrachinonderiv. quantitativ zu bestimmen. Die Meth. ist wie folgt abzuändern: 1,6 g Cortex frangulae werden nach Vermahlen mit 100 g 4%ig. NaOH zum Kp. erhitzt, die Fl. wird 10 Min. geschüttelt, die Lsg. filtriert u. ausgewaschen. Der alkal. Auszug wird im Scheidetrichter mit HCl angesäuert; dann gibt man 240 g Chlf. hinzu u. schüttelt 30 Minuten. Zu 180 g Filtrat gibt man 120 g 4%ig. NaOH u. schüttelt bis zur Entfärbung der Chlf.-Lösung. Die wss.-alkal. Schicht wird in ein tariertes Becherglas filtriert. Zu 100 g Filtrat gibt man 35 g 12,5%ig. HCl u. filtriert nach 4 Stdn., wäscht usw. Der Rückstand wird in 1%ig. KOH gelöst u. im Meßkolben zu 0,5 oder 1,0 l mit 1%ig. KOH aufgefüllt. Die Lsg. wird gegen eine Vgl.-Lsg. von Emodin colorimetriert. (Sammelh. Fragen Pharmazie [russ.: Sbornik State po Woprossam Farmazii] 1936. 51—54.) SCHÖNFELD.

**Ozren Stefanović**, Semlin, Jugoslawien, *Herstellung eines baktericid wirkenden Stoffes*. Hierzu vgl. Jug. P. 12 733. Die Herst. erfolgt wie hierbei, nur mit dem Unterschiede, daß die hochmol. Alkohole — anstatt mit  $P_2O_5$  — mit  $H_2SO_4$  in die betreffenden Ester übergeführt werden. (Jug. P. 12 860 vom 2/5. 1936, ausg. 1/2. 1937. Zus. zu Jug. P. 12 733; C. 1937. I. 2637.) FUHST.

**Leo Egger, Egger J. Gyógyszervegyszeti gyár und Josef Erdős**, Budapest, *Wasserlösliche Campherverbindungen* erhält man durch Umwandeln der *Camphersulfonsäuren* (I) in die *Dialkylaminsalze* oder *Dialkylsulfamide*. — I, in dest. W. gelöst, wird unter Kühlen ( $< 20^\circ$ ) mit *Diäthylamin* (II) tropfenweise neutralisiert. Auf 150 ccm aufgefüllt, erhält man eine Lsg., die pro ccm 0,20 g Salz enthält. Die Lsg. kann in Ampullen abgefüllt u. sterilisiert werden. Das feste Salz erhält man durch Eindampfen der Lsg. bei Temp. von  $20^\circ$  im Vakuum (20—25 mm). — I gibt, mit  $SOCl_2$  am Rückflußkühler behandelt, öliges *Camphersulfonsäurechlorid*, das bei Temp. um  $0^\circ$  mit II bis zur schwach alkal. Rk. versetzt, das *salzsaure Diäthylamid* der *Camphersulfonsäure* ergibt. (Ung. P. 115 863 vom 10/10. 1935, ausg. 1/2. 1937.) KÖNIG.

\* **I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Wirkstoff aus Frauenharn*. 10 l Harn von Frauen im Alter von 75 Jahren werden mit 50 l A. versetzt. Der Nd. wird nach 24 Stdn. abgesaugt, mit absol. A. u. Ä. gewaschen. 50 g des Nd. werden in 500 ccm W. gelöst. Die filtrierte wss. Lsg. wird im Vakuum (5 mm) bei  $40^\circ$  auf 50 ccm eingengt. Das Prod. steigert die Wrkg. von Hypophysenvorderlappenhormon, wenn es gleichzeitig mit diesem injiziert wird. (E. P. 459 536 vom 10/7. 1935, ausg. 4/2. 1937. D. Prior. 23/7. 1934.) ALTPETER.

**Schering-Kahlbaum, A.-G.**, Berlin, *Herstellung von neutralen Abbauprodukten von wenigstens eine Doppelbindung im Kern aufweisenden Sterinen*, wie z. B. Stigmasterin, Isterosterin, Cholesterin u. a. durch Oxydation bei niedriger (unterhalb  $50^\circ$ ) Temp. nach intermediärem Schutz der Kerndoppelbindung mit Halogen oder Halogenwasserstoff u. Schutz der OH-Gruppe durch Acylierung. Das rohe Gemisch der Oxydationsprodd. enthält nach erfolgter Enthologenierung u. Abtrennung der nur in geringer Menge vorhandenen sauren Bestandteile u. unveränderten Sterins, z. B. Stigmasterins, eine Reihe von durch Oxydation der Seitenkette des betreffenden Sterins entstandenen Abbauprodd., im Falle des Stigmasterins z. B. beginnend vom 3-Oxybismorcholenaldehyd bis zum *Dehydroandrosteron* (I). Zur Abscheidung u. Isolierung der einzelnen Bestandteile sind die acylierten Semicarbazidverb. geeignet, aus denen man durch Säurespaltung die ungesätt. Oxyketone mit hormonaler Wrkg. der Formel I,  $C_{19}H_{28}O_2$



erhält. Z. B. werden 300 (g) Dibromstosterinacetat in 8000 ccm Eisessig gelöst, mit 200 ccm  $CCl_4$  versetzt u. bei  $40^\circ$  während 5 Stdn. unter Rühren mit einer Lsg. von 450  $CrO_3$  in 277 ccm W. u. 1350 ccm Eisessig behandelt. Nach ca. 24 Stdn. wird das unverbrauchte  $CrO_3$  mit 200 ccm  $CH_3OH$  zerstört u. der Eisessig im Vakuum bei  $40^\circ$  abdestilliert. Der Rückstand wird mit W. u. 700  $H_2SO_4$  aufgenommen, die Lsg. wiederholt ausgeäthert u. die äther. Lsg. nach Entfernung der sauren Bestandteile mit KOH mit  $MgSO_4$  getrocknet, worauf der Ä. abdest. wird. Der Rückstand wird nach dem Enthologenieren mit Zn u. Verseifen mit KOH mit Semicarbazidacetat behandelt. Ausbeute 8, F. ca.  $250^\circ$ . Nach dem Umkrystallisieren aus A. +  $CHCl_3$  beträgt die Ausbeute 5—6 reines Semicarbazid, F.  $264^\circ$ , das mit  $H_2SO_4$  aufgespalten u. mit alk. KOH verseift, 3,5 farbloser Nadeln, F.  $144—145^\circ$  ergibt. Um das Oxyketon,  $C_{19}H_{28}O_2$  zu gewinnen, kann man sich auch folgender Methoden bedienen: 1. Nach erfolgter Ausfällung der Ketone aus dem Neutralteil kann man die Verb. der  $C_{19}$ -Reihe von den Verb. der  $C_{21}$ -Reihe, durch fraktionierte Krystallisation trennen, da die Semicarbazidverb. der Ketone der  $C_{19}$ -Reihe schwerer lösl. sind als diejenigen der  $C_{21}$ -Reihe, deren einzelne Glieder durch fraktionierte Krystallisation nach dem Verdünnen mit W. oder anderen Mitteln voneinander getrennt werden können. 2. Zwecks Trennung der  $C_{19}$ - von der  $C_{21}$ -Reihe kann man auch nach erfolgter Ausfällung der Oxyketone mit Ketonreagenzien die Ketoverb. aufspalten, die freien

Oxyketone verestern u. diese durch fraktionierte Krystallisation voneinander trennen, da z. B. das Benzoat des I bedeutend schwerer lösl. ist als das Benzoat des Pregnenolon (II),  $C_{21}H_{32}O_2$ . 3. Die Dest. im Hochvakuum läßt sich auch zur Trennung der Oxyketone heranziehen, da die Verb. der  $C_{19}$ -Reihe früher als diejenigen der  $C_{21}$ -Reihe übergehen. Man kann die beschriebenen Trennungsmethoden für sich allein oder in geeigneter Kombination miteinander anwenden. Im letzteren Falle lassen sich sowohl die Verb. des I als auch des II in reinem Zustande erhalten. Z. B. wird die alkoh. Mutterlauge von der Semicarbazidfällung des Dehydroandrosterons mit soviel PAe. verd., daß sich zwei Schichten bilden, hierauf wird solange W. zugegeben, bis alle Semicarbazidverb. ausgefällt sind. Unverändertes Ausgangsmaterial u. a. Verunreinigungen bleiben hierbei in der PAe.-Schicht gelöst, sodann wird die Mutterlauge von dem Nd. abgehebert, der in der gerade erforderlichen Menge A. gelöst wird u. die Ausfällung durch Zugabe von W. wiederholt. Der Nd. wird hierauf getrocknet u. mit Ä. verrührt, wobei die leichter lösl. Semicarbazidverb. zusammen mit noch vorhandenen Verunreinigungen in Lsg. gehen. Die ungelöst zurückbleibenden Semicarbazidverb. werden gespalten, sodann verseift u. in Pyridin benzoylet, die Benzoate in sd. A. gelöst, wobei etwa noch vorhandenes I-Benzoat ungelöst bleibt, u. abfiltriert wird. Die sd., alkoh. Lsg. wird solange mit W. versetzt, bis eine beginnende Ausscheidung von Öl zu beobachten ist, hierauf wird Tierkohle zugegeben u. siedend heiß filtriert. Nach dem Abkühlen scheiden sich feine Nadeln von Pregnenolon-17-cholesterin ab, aus denen durch Verseifen mit 5%ig. methylalkoh. KOH das freie II, welches aus verd. A. umkrystallisiert, vom F.  $190^\circ$  erhalten wird. Aus 100 g Stigmaterin werden nach dem Umkrystallisieren aus Chlf. 5 g reines Semicarbazid des I erhalten, das mit  $H_2SO_4$  gespalten, prakt. die theoret. Ausbeute an  $C_{19}H_{28}O_2$  liefert. Anstatt von  $CrO_3$  kann man als Oxydationsmittel auch  $CaMn_2O_8$  verwenden. Aus 35 g Cholesterinacetat wird 1 g Semicarbazid des I erhalten, aus 180 g Methoxycholesterin  $\rightarrow$  rohes Semicarbazid des I, aus 50 g Acetyl-Cholesterinhydrochlorid  $\rightarrow$  0,6—1 g Semicarbazid des I. Man kann die OH-Gruppe auch durch Einführung eines Benzoessäure-, Bernsteinsäure-, Phthalsäure- oder anderen Säurerestes bzw. einer Methoxy-, Äthoxy-, Aroxy-, Alkoxy- oder anderen in eine OH-Gruppe zurückverwandeltbare Gruppe schützen. Die Oxydation wird vorzugsweise mit  $CrO_3$  oder auch mit anderen Verb. des 6-wertigen Cr oder mit Permanganaten durchgeführt. Die hormonale Wrkg. des I liegt bei etwa 500—600  $\mu$ . (E. P. 449 379 vom 22/11. 1934, ausg. 23/7. 1936.)

JÜRGENS.

**Ernst Freund und Gisela Kaminer**, Wien, *Mittel zum Diagnostizieren bei Carcinom- oder Sarkomverdacht oder Veranlagung hierzu*. Zu einer aus Vollmilch u. Butter hergestellten Emulsion werden in bekannter Weise gewonnene Bakterienkonzentrate oder Gewebekulturen von Carcinomen oder Sarkomen, die gegebenenfalls durch schwache Säuren von Fremdbakterien (Bact. coli usw.) befreit sind, gegeben. Nach einigen Tagen Bebrütens bei  $37^\circ$  unter Ausschluß von  $O_2$  wird die M. nach Zusatz von  $H_3PO_4$  mit Ä. extrahiert. Der Extraktückstand stellt nach entsprechender Reinigung (fraktionierte Hochvakuumdest.) die wirksame Substanz von farbloser, fettiger Eig. dar. Ausführliches Beispiel. (E. P. 458 885 vom 11/12. 1935, ausg. 28/1. 1937. Oe. Prior. 20/12. 1934.)

SCHINDLER.

Robert Jaretsky, Lehrbuch der Pharmakognosie. Hrg.: Die Dt. Apothekerschaft. — Berlin: Deutscher Apotheker-Verl. 1937. (XI, 383 S.) gr. 8°. M. 12.60.

Handbuch der Deutschen Apothekerschaft. Jg. 26. 1937. Berlin: Deutscher Apotheker-Verl. 1937. (288 S.) 8°. M. 4.50.

## G. Analyse. Laboratorium.

A. D. Jewssejew, *Die Anwendung von Röntgenaufnahmen zum Studium physikalischer Prozesse und sich bewegender Systeme*. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 1127. Sept. 1936.) SCHACHOWSKOY.

A. I. Krassnikow, D. A. Orechow und A. D. Schulenina, *Der Einfluß des ungenauen Zentrierens der Proben auf die Genauigkeit der Konstantenbestimmung bei Debye-Scherrer-Aufnahmen*. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 1103 bis 1105. Sept. 1936.) SCHACHOWSKOY.

A. H. W. Aten, *Das Prinzip polarographischer Messungen*. Zusammenfassender Vortrag über die theoret. Grundlagen, die prakt. Ausführung u. die Auswertung der polarograph. Unterss. (Chem. Weekbl. 34. 22—23. 9/1. 1937.) R. K. MÜLLER.

217\*

**A. D. Elmsly Lauchlan**, *Elektrische Überwachung chemischer Vorgänge*. Beschreibung verschied. App. zur Messung des  $pH$ -Wertes u. der Leitfähigkeit z. B. bei der W.-Reinigung mit Cl bzw. Hypochlorit oder anderen Chemikalien. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 969—74. 4/12. 1936.) DREWS.

**J. A. Pierce**, *Eine undurchlässige Mikrochinhydroncapillarelektrode*. Die vom Vf. entwickelte Capillarelektrode eignet sich für Schnellbestimmungen des  $pH$  kleiner Mengen biol. Fl. (Einzelheiten vgl. Original). Die Genauigkeit entspricht einer gewöhnlichen Chinhydronelektrode. Vf. gibt eine Reihe von Bestimmungen des  $pH$  von Cerebrospinalfl. verschied. patholog. Fälle wieder. (J. biol. Chemistry 117. 651—54. Febr. 1937. Baltimore, The JOHNS HOPKINS Hosp., Dep. of Ped.) BAERTICH.

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**J. S. Baker**, *Tabelle zur Bestimmung von Säure-Oleumgemischen*. Die auf nomograph. Grundlage beruhende Tabelle ermöglicht die schnelle Ermittlung der Mengen von  $H_2SO_4$  u. Oleum, die zur Herst. einer Säure oder von Oleum bestimmter Konz. gemischt werden müssen. (Chem. metallurg. Engng. 43. 332. Juni 1936.) DREWS.

**Henriette Gauduchon-Truchot**, *Die Anwendung des Schwefelsäure-Überchlorsäureaufschlusses beim qualitativen Stickstoffnachweis*. Eine kleine Menge der Probe wird mit 1 ccm konz.  $H_2SO_4$  u. unter Kochen tropfenweise mit 3-fach verd. 66%ig.  $HClO_4$  bis zur Entfärbung versetzt. In diesem Augenblick kühlt man rasch ab, versetzt mit einem Überschuß NaOH, erhitzt u. prüft mit NESZLER-Reagenspapier auf  $NH_3$ . (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [3] 18. 316—17. 15/12. 1936. Paris, Faculté de Pharmacie.) ECKSTEIN.

**W. I. Sskolow und J. P. Ssytnik**, *Die Bestimmung von Carbonaten in Bicarbonaten*. Vgl. der vorhandenen Best.-Methoden der Carbonate in Anwesenheit größerer Mengen von Bicarbonat. Als die beste Meth. erwies sich die colorimetrische. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 364. März 1936. Labor. Donsodafabrik.) ROITMANN.

**Adolf Bollmann**, *Die Bestimmung kleinster Bormengen*. Krit. Übersicht über die verschied. Methoden. Die größte Genauigkeit liefert die acidimetr. Mikrotitration mit 0,01-n. NaOH. (Forschungsdienst 3. 600—604. 1936. Augustenberg.) GROSZELD.

**Alexandre Krassilchik**, *Die Verwendung des Magnesiumuranylreagens in verdünnter alkoholischer Lösung*. Zur Na-Best. empfiehlt Vf. folgendes Reagens: 32 g Uranylacetat werden in 425 ccm heißem W., das mit 20 ccm Eisessig versetzt ist, gelöst. Dazu gibt man 100 g Mg-Acetat u. 500 ccm 95%ig. Alkohol. Die Lsg. soll nicht filtriert werden, dagegen hat sich starkes Zentrifugieren für die Haltbarkeit der Reagenslsg. bewährt. — Der Zusatz der Reagenslsg. zu der Probelsg. soll möglichst rasch u. unter Rühren erfolgen. Der Nd. wird mit etwa 8 ccm 95%ig. A. u. 2—3-mal mit A., der mit Na-Tripelacetat gesätt. ist, ausgewaschen. Nachträgliches Auswaschen mit A. vermindert die Dauer der Trocknung des Nd. (105°) auf 5—10 Minuten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203. 78—80. 6/7. 1936.) ECKSTEIN.

**R. N. Golowaty**, *Bestimmung von CaO in Hochofenschlacken und Kalksteinen im Analysengang*. Der Mangel an Oxalsäuresalzen in der UdSSR führte zur folgenden Analysenmeth. für die CaO-Bestimmung. — Der zu untersuchende Stoff wird in  $HNO_3$  gelöst u. zur Ausscheidung u. Best. des  $SiO_2$  verdampft. Das neutralisierte Filtrat wird zur Ausscheidung der Sesquioxyde wie auch des Mn durch das übliche Verf. mit Hilfe von  $CO_2$ -freiem  $NH_4OH$  gebracht. Nach dem Entfernen der Fe, Al u. a. Hydrate wird aus dem Filtrat mit Hilfe  $(NH_4)_2CO_3$  das gesamte Ca in Form von  $CaCO_3$  ausgeschieden. — Die Genauigkeit der Best. ist fast die gleiche wie mit den Oxalsäuresalzen; die Analyse ist viel schneller durchführbar (25 anstatt 80 Min.). (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 356—57. März 1936. Labor. der Metallurg. Fabrik Stalin.) ROITMANN.

**I. P. Alimarin**, *Über eine spezielle von N. A. Tananajew und A. W. Tananajewa vorgeschlagene Reaktion auf Zirkonium*. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 1697—99. 1936. Moskau, Inst. f. Rohmineralien. — C. 1937. I. 390.) V. FÜNER.

**W. Ssyrokowski und W. W. Stepin**, *Verwendung von Phenylanthranilsäure zur gleichzeitigen Bestimmung von V und Cr und zur Bestimmung von Fe in Erzen*. Vff. beschreiben die Best.-Methoden von V u. Cr in Erzen, Stahl, Gußeisen, Ferrovanadin u. Schlacken. Bei der Best. von Fe in Erzen erspart man große Mengen an  $H_2PO_4$ . (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 263—67. März 1936.) GÖTZE.

G. Thanheiser, *Über die Bestimmung der Gase im Stahl mittels des Heißextraktionsverfahrens.* (Iron Steel Ind. 10. 25—28. 1/10. 1936. — C. 1936. II. 3824.) EDENS.

J. Heyes, *Die direkte photoelektrische Bestimmung von Mangan und Chrom in der Flamme.* Vff. teilt vorläufig mit, daß es durch Verwendung eines Brenners bes. Konstruktion gelungen sei, die Intensität der Hauptlinien von Cr u. Mn in der Acetylenflamme zu steigern, daß sie nach spektraler Zerlegung lichtelektr. gemessen werden kann. In der Diskussion bemerkte Vff., daß Stahllsgg. bisher noch nicht untersucht worden seien, da die Feinsilberzerstäuber von den salzsauren Fe-Lsgg. angegriffen werden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42. 532. Juli 1936.) WINKLER.

E. A. Ostroumow, *Analysenmethode für Bleielektrolytenschlämme.* Allg. Vorschrift für die Analyse von Pb, Sb, As, Bi, Cu, Ag, Fe, Se, Te, SiO<sub>2</sub>, Zn, Cd u. F (als SiF<sub>6</sub>''') enthaltende Schlämme der elektrol. Pb-Raffination. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 1274—77. 1935. Allruss. Inst. f. Mineralrohstoffe, Chem.-analyt. Abt.) V. FÜNER.

I. I. Strishewski, *Schnellmethode zur Bestimmung des Oxyd- und Gesamtkupfers in ammoniakalischer Kupferlösung.* In der zur CO-Absorption aus N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Gemisch der NH<sub>3</sub>-Synth. verwendeten ammoniakal. Cu-Lauge kann man Cu'' u. Gesamt-Cu nach folgender Meth. bestimmen: 10 ccm der Lauge werden im Meßkolben auf 250 ccm verd.; 25 ccm der erhaltenen Lsg. bringt man in einen Kolben, in den man zuvor 15 ccm 3-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 15 ccm einer Lsg. von 134 g KSCN + 20 g KJ in 1 l W. eingefüllt hat; das ausgeschiedene J<sub>2</sub> wird mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert. In einer weiteren Probe von 25 ccm aus dem Meßkolben wird Cu' nach Ansäuern mit 20 ccm 3-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mittels 0,1-n. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. oxydiert, wobei der Zusatz solange fortgesetzt wird, bis ein weiterer Tropfen keine Farbänderung mehr bewirkt; man beseitigt den Überschuß an KMnO<sub>4</sub> mit einem Tropfen Alkalioxalatlg., setzt 15 ccm der obengenannten Lsg. von KSCN + KJ zu u. titriert das ausgeschiedene J<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung. Beide Bestimmungen erfordern nicht mehr als 15 Minuten. Um eine Oxydation von Cu' durch Luft-O<sub>2</sub> zu vermeiden, bewahrt man die entnommene Laugeprobe unter CO<sub>2</sub> auf u. bestimmt CO<sub>2</sub> in einer bes. Probe. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 1120. 1935. Stallogorsk.) R. K. MÜLLER.

Hans Hohn, *Die polarographische Analyse des Messings.* Die Grundlagen serienmäßiger Schnellanalysen von Legierungen, ausgeführt mittels Quecksilbertropfkathoden. Die Ausführung von polarograph. Schnellanalysen Cu, Zn, Ni, Sn, Pb u. Fe enthaltender Messingproben wird eingehend beschrieben. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43. 127—39. Febr. 1937.) BARNICK.

I. P. Alimarin und B. N. Iwanow-Emin, *Die Methoden zur chemischen Konzentrierung von Gallium, Indium, Thallium, Germanium und Rhenium bei ihrer Bestimmung in oxydischen und sulfidischen Erzen.* Zur Abtrennung von Ga, In, Tl, Ge u. Re mit anschließender spektroskop. oder mikrochem. Analyse verwenden Vff. folgende Verff.: Ga läßt sich von den meisten Begleitelementen abtrennen durch Extraktion von GaCl<sub>3</sub> mit Ä. (am besten in Ggw. von HCl, 6 Mol/Liter); der Extrakt kann dabei in größeren Mengen noch Mo, Tl u. P enthalten; man setzt zur salzsauren Lsg. vor der Extraktion metall. Hg zu, um Fe''' zu red. — In wird als Metall auf Zn niedergeschlagen. — Zur Abtrennung von Tl wird zunächst TlJ in weinsaurer Lsg. mit KJ gefällt, wobei CuJ mit ausfällt; der Nd. wird in heißer HCl gelöst, die Lsg. mit NH<sub>3</sub> neutralisiert u. in Ggw. von KCN mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S gefällt. — Ge wird durch Abdestillieren von GeCl<sub>4</sub> im Cl<sub>2</sub>-Strom, Re durch Dest. von Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Lsg. abgetrennt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 1124—35. 1936. Moskau, Sowjetruss. Inst. f. mineral. Rohstoffe.) R. K. MÜLLER.

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Walter E. Wilins und Herman D. Jones, *Eine Methode für die rasche trockene Veraschung von Blutplasma und Gesamtblut zur Bestimmung der Chloride.* An Stelle der nassen Veraschung mit HNO<sub>3</sub>, veraschen Vff. die Probe trocken mit AgNO<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub> u. Mg-Nitrat in Ggw. von fein verteilt. Asbest. Die dazu erforderliche Zeit beträgt nur 3 Minuten. (J. biol. Chemistry 117. 481—84. Febr. 1937. Nashville, Vanderbilt Univ., School of Med. Dep. of Biochem.) BAERTICH.

Richard Truszkowski und Raymund Lull Zwemer, *Bestimmung des Kaliums im Blut.* Vff. beschreiben eine colorimetr. Meth. zur Best. von K im Blut. Zur Verwendung kommen 0,1—0,2 ccm Blut von Finger oder Ohr. Die Best. wird mit Na-

Wolframat,  $H_2SO_4$  u.  $AgNO_3$  durchgeführt. Einzelheiten u. Fehlerquellen vgl. Original. Die Menge an K beträgt im Durchschnitt für 0,2 ccm Blut 0,02 mg. (Biochemical J. 31. 229—33. Febr. 1937. Columbia, Univ., Dep. of Anatomy, College of Phys. and Surgeons.) BAERTICH.

**Herman Sharlit**, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Indoxylverbindungen im Blut*. Übertragung der Methode zur Indicanbest. im Harn auf Blut. Interessant ist die Angabe, daß starke  $CCl_3COOH$  schon innerhalb von 20 Min. 25% des vorhandenen Indicans zerstören kann, daß diese Zerstörung aber in Ggw. von Eiweiß nicht eintritt. — Der Indicangeh. des Plasmas beträgt in der Norm weniger als 0,06 mg-%; er kann aber bis auf etwa 6 mg-% ansteigen. Zwischen Indicangeh. u. Rest-N besteht eine gewisse Paralleltät. (J. biol. Chemistry 104. 115—20. New York, Chem. Labor. of the Beth Israel Hospital.) HARTNER.

**G. Sankaran und K. Rajagopal**, *Untersuchungen über den Kohlenhydratstoffwechsel*. Teil I. *Eine mikroelektrometrische Methode der Blutzuckerbestimmung*. Die elektrometr. Meth. von SHAFFER u. WILLIAMS (vgl. C. 1936. I. 2155) wurde in einigen Punkten modifiziert; Verwendung eines Gestelles zur Vermeidung des Überhitzens der Rk.-Lsgg., Anwendung einer sehr einfachen Pt-Elektrode (Drahtstück), Einschaltung eines starken Serienwiderstandes, Benutzung nur eines Agargel-U-Rohres für eine große Reihe von Potentialmessungen. Das Verf., das eingehend beschrieben wird, gestattet, genaue Zuckerbestimmungen in 0,02 ccm Blut auszuführen. Es wurden Verss. an reinen Zuckerlsgg. u. an Blut mit bekannten Zuckerzusätzen u. auch Zuckertoleranzverss. an Mensch u. Ratte durchgeführt. (Indian J. med. Res. 24. 459—78. Okt. 1936. Coonoor, Nutrit. Res. Inst.) SCHWAIBOLD.

**R. N. Chopra und A. C. Roy**, *Über die Bestimmung kleiner Mengen Atebrin im Blut*. Vff. änderten ihr bereits früher beschriebenes Verf. zur Atebrinbest. (I) dahin ab, daß sie das Blut über Nacht im Exsiccator über  $H_2SO_4$  trocknen, darauf mit Ä. extrahieren; dann wurde I in 4 ccm n. NaOH gelöst u. auf dem W.-Bad erhitzt; etwa ausgeschiedenes gelbes Pigment wird in HCl nicht gelöst. Die salzsäurige Lsg. I wurde mit 0,1 ccm NaOH alkal. gemacht u. mit Amylalkohol gegen eine Standardlsg. colorimetr. verglichen. Die Standardlsg. enthält 0,01 ccm HCl-I in 1 ccm Wasser. (Indian J. med. Res. 4. 487—88. Okt. 1936. Calcutta, School of tropical Med., Dep. of Pharm.) BAERTICH.

**R. N. Chopra und A. C. Roy**, *Die colorimetrische Bestimmung von Lipoidphosphor (Lecithin) im Blut*. Nach Besprechung der in der Literatur vorhandenen Meth. zur Best. des Lecithins geben Vff. eigene Meth. an. 1 ccm Oxalatblut wird mit 20 ccm A.-Ä. vermischt. Die Mischung wird unter Rühren erwärmt, in W. gekühlt u. 10 ccm des Filtrates zur Trockne verdampft; es werden 1 ccm  $HNO_3$  u.  $H_2SO_4$  (3:7) zugefügt u. im Ölbad bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe erwärmt (20—30 Min.) dazu 5 Tropfen Perhydrol MERCK gegeben, weiteres Erwärmen, bis alles W. u. Perhydrol verschwunden ist. Tritt eine bräunliche Farbe auf, wird die Zugabe von Perhydrol wiederholt. Die vollkommen klare Lsg. wird nacheinander mit 15, 20 u. 25 ccm W. versetzt u. colorimetr. mit einer eingestellten Lsg., die Phosphat, Molybdätslg. u. Hydrochinon enthält, verglichen. Einzelheiten vgl. Original. Es werden die Fehlerquellen der colorimetr. Best. im einzelnen besprochen. (Indian J. med. Res. 24. 479—86. Okt. 1936. Calcutta, School of tropical Med., Dep. of Pharm.) BAERTICH.

**F. S. Orcutt und M. H. SeEVERS**, *Eine Methode zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in reinen Flüssigkeiten und Lösungen mit Hilfe der Van Slyke-Neillschen Manometerapparatur*. Vff. geben eine Modifikation des VAN SLYKE-NEILLSchen App., wobei der grundlegende Unterschied der früheren Meth. gegenüber darin liegt, daß das Vol. des Gases, das ungelöst zurückbleibt als techn. u. rechner. Korrektionsfaktor mit berücksichtigt wird. Dadurch wird die Notwendigkeit des Suchens der für die Gase charakterist. Konstanten aufgehoben. (J. biol. Chemistry 117. 501—507. Febr. 1937. Madison, Univ. of Wisconsin School of Med., Dep. of Anesthesia and Pharm.) BAERTICH.

**F. S. Orcutt und R. M. Waters**, *Eine Methode zur Bestimmung von Cyclopropan, Äthylen und Stickoxyd im Blut mit der Van Slyke-Neillschen Manometerapparatur*. Mit der bereits oben (vgl. obenst. Ref.) beschriebenen Meth. bestimmen Vff. Cyclopropan, Äthylen u. Stickoxyd im Blut. Über die genaue Durchführung der Verss. vgl. Original. Das Verhältnis der Reabsorption in W. von Äthylen, Stickoxyd,  $CO_2$  u. Cyclopropan ist roh gemessen 8,3, 1,7 u. 1, während das Verhältnis der Löslichkeiten derselben Gase in W. 1,5, 8,2 ist. (J. biol. Chemistry 117. 509—15. Febr. 1937. Madison, Univ. of Wisconsin School of Med. Dep. of Anesthesia and Pharm.) BAERTICH.

**Hans Klauer und W. Specht**, *Die Bewertung der Bernsteinsäure bei toxikologischen Analysen*. Vff. fanden bei ihren experimentellen Verss., daß *Bernsteinsäure* regelmäßig in faulendem eiweißhaltigem Material u. in wechselnden Mengen entsteht. Aus dem Auftreten größerer *Bernsteinsäure* mengen können keine Rückschlüsse auf eine vorangegangene Vergiftung, bes. mit *Oxalsäure*, gezogen werden. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 28. 265—69. 1937. Halle a. S., Univ., Inst. f. gerichtl. u. soziale Medizin.) FRANK.

**W. Specht**, *Optische Methoden zur Identifizierung geringer Brandmittelrückstände. Ein Beitrag zur Untersuchung von Brandresten*. Durch die Einführung der Absorptionsspektrographie in den Gang der Auswertung von Brandölen kann nach Vf. mit hinreichender Sicherheit über die Identität oder Verschiedenheit von 2 oder mehreren Ölen entschieden werden. Z. B. kann dadurch festgestellt werden, ob aufgefundene Ölsuren an der Brandstelle etwa aus geölten Maschinenlagern stammen können oder als Rückstände gebrauchter Brennstoffe anzusprechen sind. Waren die Öle aus *Brandrückständen* nicht unmittelbarer Hitze einw. ausgesetzt, so ist es natürlich auch möglich, bereits durch Best. des Brechungsindex, des Flammpunkts, der D. u. dgl. Brandöle zu differenzieren. Eine Elementaranalyse sichert einen KW-stoffbefund. Zur Identifizierung geringer u. geringster *Kerzenreste* aus *Brandmaterialien* ist neben den üblichen Verbrennungspuren die Best. des Brechungsindex im ABBESchen Refraktometer erforderlich. Eine Infrarotaufnahme eines verdächtigen Beweisstückes, z. B. Brandspuren durch ausbrennende Kerzen auf einem Teppich, kann bei der Fahndung nach geringsten Kerzenspuren wichtigste Dienste leisten. Es wird ferner auf die Identifizierung von Kerzenspuren mittels des Polarisationsmikroskops verwiesen. Ausführliche Schilderung der experimentellen Verss. mit Abb. u. Literaturangabe. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 28. 290—322. 1937. Jena, Univ., Anstalt f. gerichtl. Medizin u. naturwiss. Kriminalistik.) FRANK.

**Walter Heess**, *Ist das Chlorid- und Sulfatbild eine zuverlässige Unterlage für die Altersbestimmung von Tintenschriften?* In umfangreichen, mit vielen Abb. versehenen Darstellungen experimenteller Verss. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß eine absol. *Altersbest. von Tintenschriften* aus dem *Chloridbild* sehr wohl möglich ist, sofern das *Sulfatbild* bzw. die *negative Schriftmitte* zur Beurteilung mit herangezogen werden. Eine Angabe über den Zeitpunkt der Niederschrift eines Schriftstückes ist stets in so weiten Grenzen zu halten, daß kleine Schwankungen in der Wanderungsgeschwindigkeit, die durch die Art der Tinte, des Papiers, der Aufbewahrung u. Witterung bedingt sind, u. die durch das Sulfatbild bzw. die negative Schriftmitte noch nicht angezeigt werden, darin ihre Berücksichtigung finden. Bzgl. Einzelheiten vgl. Original. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 28. 269—87. 1937. Stuttgart, Chem. Landesanstalt.) FRANK.

**Mario Ravera**, Turin, Italien, *Elektrischer Temperaturregler*, bestehend aus einem in Öl eingebetteten Ausdehnungsstab aus reinem Zn, der auf die elektr. Kontakte einwirkt. (It. P. 333 664 vom 8/8. 1934.) H. WESTPHAL.

Newton H. Black, *New laboratory experiments in practical chemistry; interlinear ed.* New York: Macmillan. 1936. (225 S.) 8°. 1.20.

Leicester Forsyth Hamilton and Stephen Gershon Simpson, *Talbot's quantitative chemical analysis; 8th ed. rev.* New York: Macmillan. 1937. (311 S.) 8°. 2.50.

Joseph Rosin, *Reagent chemicals and standards.* New York: Van Nostrand. 1937. (530 S.) 8°. 6.00.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**I. Ja. Klinow und D. I. Ssytschew**, *Silicatsfütter für Salzsäurereaktionsapparate*. (Vgl. C. 1936. I. 2166.) Als geeignetes Material zur Auskleidung von App., die gegen HCl beständig sein sollen, kommen in erster Linie Platten aus geschmolzenem Diabas oder Mettlacher Platten in Frage, als Kitt wird Diabasmehl mit Zusatz von 10% Asbestit empfohlen. (Chem. Apparatebau [russ.: Chimitscheskoje Maschinostrojenije] 5. Nr. 6. 33—36. Nov./Dez. 1936.) R. K. MÜLLER.

**H. B. Vollrath**, *Verwendung der Dialyse für Kolloid-Krystalloidtrennungen*. Besprechung der aus A. PP. 1573703 (C. 1926. I. 2859), 1719754 (C. 1929. II. 3593), 1868955 (C. 1932. II. 4395) u. 1849623 bekannten Verfahren. (Chem. metallurg. Engng. 43. 303—06. Juni 1936.) DREWS.

**Shun-ichi Uchida und Shigefumi Fujita**, *Berieselte ausgepackte Türme*. I.—V. Unterss. über die Verteilung u. das Verh. der Berieselungsfl. (W.) in mit verschied. Materialien (Raschigringe) ausgepackten Türmen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **39**. 432 B—441 B. Nov. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) DREWS.

**H. G. Littler**, *Kinetik in Gegenstromabsorptionstürmen*. Mathemat. Ableitung der Vorgänge bei der Absorption von dem HENRYschen Gesetz unterliegenden Gasen. Die erhaltene Gleichung drückt einen thermodynam. irreversiblen Prozeß aus. (Canad. J. Res. **14**. Sect. B. 430—43. Dez. 1936.) DREWS.

**H. Claassen**, *Die Dampfliquiditätsgemische, ihre Beschaffenheit und Wirkung in Verdampfern mit senkrecht stehenden Heizrohren*. Schilderung der Vorgänge, die in senkrecht stehenden Heizrohren von Verdampfern auftreten, sowie Angaben über die Beschaffenheit der Dampf-Fl.-Gemische in verschied. Rohrstrecken. — Hinweise auf die Wichtigkeit des Einhaltens bestimmter Verhältnisse zwischen dem Geh. des Gemisches an Dampf u. Flüssigkeit. Es wird eine Einrichtung zum regelbaren Umlauf der zu verdampfenden Lsgg. angegeben. (Chem. Fabrik **10**. 81—83. 17/2. 1937.) DREWS.

**Ed. Ledoux**, *Trocknen von verdichteten Gasen unter Luftabschluß*. (Vgl. C. **1937**. I. 393.) Beschreibung einer mit Silicagel beschickten Trockenanlage, bei der die Regenerierung des Gels mit einem erhitzten inerten Gas statt Luft erfolgt. (Ind. chimique **24**. 88. Febr. 1937.) DREWS.

**Edouard Ledoux**, *Untersuchungsmethode und Ergebnisse der adiabatischen Adsorption mit Kieselsäuregel*. Vf. geht davon aus, daß isotherme Adsorptionsmessungen über die Lufttrocknung mit SiO<sub>2</sub>-Gelen techn. von geringer Bedeutung sind, da ein isothermes Arbeiten in der Praxis kaum möglich ist. Für die Bewertung von SiO<sub>2</sub>-Gelen wird eine Anordnung vorgeschlagen, bei der Luft von bestimmtem Feuchtigkeitsgeh. durch eine zwischen Siebplatten befindliche SiO<sub>2</sub>-Gelschicht hindurchgesaugt wird mit Temp.-Messung an verschied. Stellen der Schicht u. am Luftaustritt. Aus den mit dieser Vorr. gewonnenen Ergebnissen kann man Schlüsse für das Verh. der Gele unter den Bedingungen der Praxis ableiten u. bes. auch feststellen, wann das verwendete Gel unter verschied. Anwendungsbedingungen erschöpft ist u. aktiviert werden muß. (Chim. et Ind. **37**. 31—36. Jan. 1937.) R. K. MÜLLER.

**General Chemical Co.**, übert. von: **Herbert J. Wollner und John V. Shinn**, New York, V. St. A., *Zur Reinigung von Öl* wird ein Silicagel verwendet, das aus einer heißen (sd.) Alkalilsg., die mit Wasserglas versetzt wird, durch Abkühlung innerhalb von 5 Min. auf Temp. von unter 50°, vornehmlich 25—30° ausgeschieden wird. (Can. P. **358 662** vom 25/6. 1934, ausg. 23/6. 1936. A. Prior. 30/6. 1933.) MÖLLERING.

**Worthington Pump and Machinery Corp.**, Harrison, N. J., übert. von: **Alvin H. Baer**, Carbondale, Pa., V. St. A., *Kohlensäure aus Gasen*. Das Gasmisch wird verdichtet u. bis zur Verflüssigung des CO<sub>2</sub> gekühlt u. letzteres durch Schichtenbildg. von den anderen verflüssigten Bestandteilen getrennt. Die gasförmig gebliebenen Teile werden unterkühlt, um den Rest CO<sub>2</sub> zu verflüssigen. Die dann verbleibenden Gase werden bei einem bestimmten Druck in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Kühlmittels (W.) abgelassen. Vorrichtung. (A. P. **2 068 221** vom 1/5. 1934, ausg. 19/1. 1937.) HOLZAMER.

**Ditta G. A. Schütz**, Wurzen, *Gewinnung von Kohlensäure* aus solche enthaltenden Gasen, bes. *Herstellung von Trockeneis*. Als Ausgangsgas dienen z. B. Abgase von Koksöfen oder Gaserzeugungsofen. Die Gase werden zunächst durch einen Wärmeaustauscher (Dampfessel) geleitet u. dann mit Pottaschelsg. o. dgl. gewaschen. Aus der Absorptionslsg. wird die CO<sub>2</sub> mittels des im Wärmeaustauscher gewonnenen Dampfes ausgetrieben u. anschließend verflüssigt, um dann in Trockeneis übergeführt zu werden. (It. P. **324 610** vom 22/3. 1933.) HAUSWALD.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Zersetzen von Wolframsulfid enthaltenden Stoffen*. Zur Wiedergewinnung von W aus Materialien, z. B. verunreinigten Katalysatoren, die neben WS<sub>2</sub> noch z. B. FeS, Teer u. Kohlebestandteile enthalten, werden die Ausgangsstoffe bei Temp. über 500°, z. B. bei 600—1200°, geröstet, u. dann bei gewöhnlichem Druck, z. B. bei 80—85°, mit einer wss. ammoniakal. Lsg., die auch noch H<sub>2</sub>S enthalten kann, mehrere Stdn. behandelt. (E. P. **458 699** vom 3/9. 1935, ausg. 21/1. 1937.) HORN.

**Thomas K. Sherwood**, Absorption and extraction. (Mc Graw-Hill chemical engineering ser.) New York: Mac Graw-Hill. 1937. (286 S.) 8°. 3.50.

## II. Feuerschutz. Rettungswesen.

**Ezer Griffiths**, *Selbsttätige Regler*. Beschreibung einiger einfacher App. für die Regelung des Feuchtigkeitsgeh. in Räumen, sowie der Temp. von Fll., z. B. bei Gefrieranlagen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 974—77. 4/12. 1936.) DREWS.

**M. Desplanches**, *Luftreinigung mit Ozon*. Schilderung der Vorteile, die der Zusatz von in Niederspannungsapp. erzeugtem Ozon zur Ventilationsluft ergibt. Die umlaufende Luft kann bei diesem Verf. unbedenklich gekühlt oder erwärmt werden. (Electricité 21. 42—43. Jan. 1937.) DREWS.

**Werner Faust**, *Die Staubbekämpfung in der feuerfesten Industrie*. Mit Rücksicht auf die gefährliche, unter Umständen tödlich verlaufende Staublungenkrankheit, die in Silicawerken durch SiO<sub>2</sub>-Teile (< 2 μ) entsteht, muß die Bekämpfung derart erfolgen, daß die Staubeinstehung vermieden wird. Hierzu dienen Formertisch mit Abfallschurre u. Bodenrost, Einkapselung der Zerkleinerungsmaschinen in Kombination mit Absauganlagen, Filteranlagen mit Filterschläuchen. Der unmittelbare Schutz des Menschen erfolgt durch Schutzmasken u. Atemschutzgeräte u. ist unbedingt neben den vorerwähnten mittelbaren Bekämpfungsverf. notwendig. (Tonind.-Ztg. 61. 59 bis 61. 74—76. 21/1. 1937. Didier-Werke A.-G.) PLATZMANN.

**Oskar Neumann**, *Prüfung von Staubfiltern*. Für viele Zwecke genügt die Feststellung der Filterleistung für einen größeren Teilchengroßenbereich durch Best. der Staubkonz. der Prüfluft vor u. hinter dem Filter, mitunter ist jedoch die Kenntnis der Rückhaltefähigkeit des Filters für Teilchen ganz bestimmter Größe von Bedeutung. — Vf. beschreibt die für Filterprüfung u. Teilchengroßenbest. prakt. in Betracht kommenden Arbeitsverf. u. Geräte. (Gasmasken 8. 65—70. Juni 1936. Oranienburg.) MIELENZ.

**O. M. Faber**, *Prüfung der Filter von Staubschutzmasken*. Anschließend an allg. Ausführungen über Staubschutzmaskenprüfung wird besonders die Filterprüfung berücksichtigt. Der „Deutsche Ausschuß für Staubschutzgeräte“ hat ein von den bisher üblichen Methoden abweichendes Prüfverf. für die Filterleistung festgelegt. (Staub 1936. 344—71. Okt.) DREWS.

**Zaps**, *Großversuche zum Ablöschen von Mineralölen mit Wasser, Luftschaum und chemischem Schaum*. Mineralöle mit höherem Flammpunkt können mit Sprühwasser gelöscht werden. Bzn. u. leicht entflammare Öle müssen in den angeführten Großvers. mit Luft- oder chem. Schaum gelöscht werden. Es soll versucht werden, brennendes Bzn. mittels sog. Sprinklerbrausen mit W. zu löschen. (Oel Kohle Erdöl Teer 12. 913—15. 1936.) WALTHER.

**Kurt A. Gerson**, London, England, *Alkalisuperoxydhydrat für Sauerstoffatmungsgeräte*. Wasserfreies Alkalisuperoxyd wird mit W., u. zwar nicht mehr als 1/4 (Mol.) auf 1 Peroxyd innig gemischt u. bis zur Hydratisierung erhitzt. Vor der Erhitzung kann auch eine Formung durch Pressen erfolgen. Die erhaltene Formmasse ist porös. Das CO<sub>2</sub> in der ausgeatmeten Luft bringt diese M. zum Anspringen u. zur ständigen Abgabe von O<sub>2</sub>. (A. P. 2 068 485 vom 25/9. 1934, ausg. 19/1. 1937.) HOLZAMER.

## III. Elektrotechnik.

**C. C. Levy**, *Wahl der Apparate für elektrochemische Anlagen*. Vf. macht Angaben über die Gesichtspunkte, die bei der Einrichtung elektrochem. Anlagen maßgebend sind, bes. hinsichtlich der zur Verfügung stehenden Kraftquelle. (Chem. metallurg. Engng. 43. 658—61. Dez. 1936.) DREWS.

**Jack Delmonte**, *Plastische Isolation für Leitungsdrähte*. Eigg. u. Verwendungsmöglichkeiten verschied. Kunstharze (Celluloseacetate, Phenolformaldehyde, Acryl- u. Glycerylharze u. Styryl) als Isolationsstoffe für Leitungsdrähte. (Wire, Wire Products 12. 11—12. 50. Jan. 1937. Philadelphia, Pennsylvania.) GOLDBACH.

**Ja. S. Kashdan**, *Über die Risse bei der Herstellung von Elektroden*. Vf. bespricht die Ursachen der Rißbildg. in den Kohleelektroden u. die Vorkehrungen zu ihrer Verhütung. Es werden kurz die bei einzelnen Herst.-Vorgängen unbedingt einzuhaltenden Bedingungen (Korngröße der Kohle, Menge u. Qualität des Bindemittels, Mischvorgang, Pressen u. Brennen) angeführt. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 11. 20—23. 1936.) v. FÜNER.

**M. S. Maximenko**, *Wie ist der Einfluß des Preßdruckes auf die Porosität der Kohlelektroden.* Vf. nimmt zu der von MINZ (C. 1936. II. 3710) aufgeworfenen Frage über den Einfluß des Druckes beim Pressen auf die Porosität des Elektrodenkokes Stellung. Es wird die Porosität des als Rohmaterial benutzten Elektrodenausschusses (37% der Gesamtmasse) u. die Porosität, die während des Brennens der Elektroden durch Entweichen der flüchtigen Bestandteile des benutzten Teerpeches entsteht, von der Gesamtporosität, als von dem Druck unabhängige Porosität, abgezogen u. erst der Rest zu der Änderung der Porosität durch den Druck in Beziehung gebracht, wodurch gezeigt werden kann, daß der Druck einen sehr großen Einfl. auf die Porosität des Kokses ausübt. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 10. 33. 1936.) v. FÜNER.

**P. I. Strelnikow**, *Ein neuer Typus einer Elektronen-Röntgenröhre hoher Leistung mit umlaufender Antikathode.* Für die von GORSKI u. LINNITZKI (C. 1937. I. 1215) beschriebene Röhre macht Vf. Prioritätsansprüche geltend. (J. techn. Physik [russ.: Sžurnal tehničeskoi Fisiki] 6. 1431—35. 1936. Jekaterinoslaw [Dnepropetrowsk], Phys.-techn. Inst.) R. K. MÜLLER.

**O. Bücking**, *Über Elektrolytkondensatoren und ihre Herstellung.* Es werden kurz die grundlegenden Bauprinzipien u. Eigg. von Elektrolytkondensatoren dargestellt u. vor allen Dingen auf die absol. Reinheit des Elektrodenmaterials (Al) hingewiesen, die für die Herst. brauchbarer Stücke erforderlich ist. Ferner werden die Formierprinzipien auseinandergesetzt. Die 3 gebräuchlichsten Typen von Kondensatoren (naß, zähfl. u. trocken) werden beschrieben. In einem bes. Abschnitt werden die verschied. Formierverf. (Tauchverf. u. Durchlaufverf.) beschrieben. In Amerika wird hauptsächlich das mehrstufige, heiße Tauchverf. angewandt, in Deutschland das Durchlaufverfahren. Die günstigste Badzus. ist eine Funktion der angewandten Formierspannung. Das Tauchverf. eignet sich bes. für kleine tägliche Erzeugungsmengen (<1000 Stück) u. Herst. nasser Kondensatoren. Der Vf. gibt am Schluß seiner Arbeit noch genaue, ausführliche Angaben über den prakt. Herst.-Gang, der sich nach seinen Erfahrungen bewährt hat. (Elektrotechn. Z. 58. 91—95. 28/1. 1937.) REUSSE.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Deutschland, *Herstellung von dünnen, stromleitenden Schichten.* Durch Verdampfung oder Kathodenzerstäubung werden durchsichtige Schichten von Metallen, wie Au, Ag, Ni, Be, Pt, W, Mo, Rh, Ta, Nb, auf den gewünschten Tragkörpern niedergeschlagen u. mit einer Schutzschicht aus SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder ähnlichen Oxyden überzogen, die ebenfalls durch Verdampfung oder Kathodenzerstäubung erzeugt wird u. noch mit einer sehr dünnen Glasschicht überzogen werden kann. (F. P. 806 917 vom 27/5. 1936, ausg. 29/12. 1936. D. Prior. 28/5. 1935.) H. WESTPHAL.

**Robert Beyer Industrial Inventions Ltd.**, London, England, übert. von: **Robert Beyer**, New York City, N. Y., V. St. A., *Hitzebeständiger Heizkörper*, bestehend aus einer Mischung von C, vorzugsweise in Form von amorphem Graphit, mit hitzebeständigen Stoffen, wie Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rutil, MgO, Th<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Korund, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. dgl., die mit dem Salz eines hochschm. Metalles oder von B getränkt u. dann zwecks Umwandlung des Salzes in ein Oxyd oder Carbid erhitzt worden ist. Als Metallsalze kommen vor allem die Nitrate von W, Mn u. Zr in Frage. (E. P. 456 602 vom 19/8. 1935, ausg. 10/12. 1936.) H. WESTPHAL.

**General Electric Co.**, New York, übert. von: **Fred Girvin** und **William H. Hardman**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Kollektorschleifkontakten.* Eine Mischung von C in Form von Koks, Graphit, Ruß u. dgl. mit ca. 30—35% KW-stoffen, wie Pech u. Teer, wird nach Formung zunächst auf 1370° erhitzt, um die KW-stoffe zu verkohlen. Danach erfolgt zur Verbesserung der Leitfähigkeit eine Erhitzung auf ca. 2500—3000°. Zum Schluß wird der dem Kontakthalter zugewandte Teil der Kontakte mit einem Harz, z. B. Vinyl- oder Alkydharz, getränkt u. auf die Härtetemp. des Harzes erwärmt. (A. P. 2 066 176 vom 27/9. 1935, ausg. 29/12. 1936.) H. WESTPH.

**Radioakt.-Ges. D. S. Loewe**, Deutschland, *Herstellung elektrischer Widerstände.* Durch eine, zweckmäßig aus Stahl bestehende, beheizte Röhre werden gleichzeitig Isolierkörper u. ein durch neutrales Gas verd. KW-stoff, wie Bzl., hindurchgeleitet. Der KW-stoff zers. sich u. schlägt auf den Isolierkörpern eine Widerstandsschicht aus C nieder. Das Verf. ermöglicht eine kontinuierliche Herst. gleichmäßiger Widerstände. (F. P. 805 144 vom 18/4. 1936, ausg. 12/11. 1936. D. Prior. 18/4. 1935.) H. WESTPHAL.

**Global Corp.**, übert. von: **Albert H. Heyroth**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung elektrischer Widerstände*. Eine aus tonartigen Stoffen, wie Bentonit, Kaolin u. dgl., Füllstoffen, wie SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Flint, u. leitenden Stoffen, wie C, Graphit oder Metallen, bestehende M. wird mit W. angemacht, geformt, einer je nach dem gewünschten Widerstandswert länger oder kürzer dauernden oxydierenden Erhitzung ausgesetzt u. zum Schluß gesintert. Es ist vorteilhaft, die Korngrößen der genannten Stoffe so zu wählen, daß die nichtleitenden Füllstoffe wesentlich körniger als die tonartigen Bindemittel u. die leitenden Bestandteile sind. Die Widerstände sind infolge ihrer Rauschfreiheit für Rundfunkzwecke bes. geeignet. (A. P. 2 060 393 vom 29/3. 1932, ausg. 10/11. 1936.)

H. WESTPHAL.

**National Carbon Co. Inc.**, New York, V. St. A., *Luftdepolarisierte Primärzelle mit negativer Zinkelektrode und einer Alkalihydroxydlösung als Elektrolyten*. Entspricht dem Dän. P. 45 531; C. 1934. I. 905. Als Zusatz zum Elektrolyten werden jedoch bes. Ca-, Ba- oder Sr-Hydroxyde, Bentonit u. ähnliche adsorbierende Silicate genannt. (Holl. P. 39 821 vom 2/9. 1930, ausg. 15/1. 1937.)

ROEDER.

**Willard Storage Battery Co.**, Cleveland, übert. von: **Clarence C. Rose**, Mentor, O., V. St. A., *Behandlung frisch mit Paste versehener Akkumulatorenpfatten*. Die Platten werden auf einem rollenden Band beiderseitig an CO<sub>2</sub>-haltigen Gasflammen vorbeigeführt, wodurch sich an ihrer Oberfläche PbCO<sub>3</sub> bildet. Es erweist sich, daß hierdurch, trotz der schnellen Trocknung durch die starke Erhitzung, keine Risse in den Platten auftreten. — Beschreibung u. Zeichnung der Apparatur. (A. P. 2 068 434 vom 17/4. 1936, ausg. 19/1. 1937.)

ROEDER.

**Siemens & Halske A.-G.** (Erfinder: **Heinz Grüß** und **Fritz Lieneweg**), Berlin, *Vergleichshalbelement für eine Konzentrationskette zweiter Art*, dad. gek., daß 1. die Beeinflussung des elektr. Potentials im Halbelement durch etwa von der Meßfl. eindringende Anionen dadurch verhindert wird, daß außer dem Bodenkörper, welcher aus dem Stoff der betreffenden Elektrode u. den etwa eindringenden Anionen besteht, mindestens ein Salz mit größerer Löslichkeit als weiterer Bodenkörper vorhanden ist, das sich mit eindringenden Anionen zu einem bereits als Bodenkörper vorhandenen Salz umsetzt; — 2. bei einer AgCl-Elektrode als zweiter Bodenkörper Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Hg-1-Sulfat oder Hg-1-Chlorid benutzt wird; — 3. bei einer Kalomelektrode als zweiter Bodenkörper Hg-1-Sulfat zugesetzt wird. — 5 weitere Ansprüche. — Es wird erreicht, daß bei eindringenden Anionen diese das Potential nicht verändern können, weil sie zu schwer lösl. Salz umgesetzt werden. (D. R. P. 627 638 Kl. 21 b vom 15/7. 1934, ausg. 20/3. 1936.)

ROEDER.

**Georg Waldner**, Berlin, *Elektrische Glühlampe mit einem Glühkörper aus Bor, Boriden, Metallnitriden oder deren Mischungen*, dad. gek., daß ein Leuchtkörper, der aus einem festen, vollen oder hohlen Träger aus BN besteht, auf welchem ein Belag aus elektr. leitenden, schwerschm. Boriden, B oder Metallnitriden mit oder ohne Zusatz von Graphit, Metallcarbiden oder Metallen zusammenhängend aufgesintert oder aufgeschmolzen ist, innerhalb einer Glas- oder Quarzhüllung in einem aus N<sub>2</sub> oder temperaturbeständigen reduzierenden Gasen oder aus einer Mischung beider bestehenden Schutzgas, dessen Betriebsdruck bei n. Luftdruck ca. 1 at beträgt, angeordnet ist. — 3 weitere Ansprüche. — Nach diesem Verf. ist es möglich, Glühkörper aus B, Boriden, Metallnitriden oder deren Mischungen herzustellen, was bisher an der Weichheit der Glühfäden im Glühzustande oder an ihrer Sprödigkeit beim Transport scheiterte. (D. R. P. 641 768 Kl. 21 f vom 24/7. 1935, ausg. 12/2. 1937.)

ROEDER.

**Hygrade Sylvania Corp.**, Salem, übert. von: **Rolland M. Zabel**, Lynnfield, Mass., V. St. A., *Lampenglühdraht als Doppelwendel ausgebildet*. Der W-Draht wird auf einen Mo-Kern, u. zusammen mit diesem auf einen Fe-Kern aufgewickelt. Das Ganze wird ca. 15 Min. im Vakuum bei ca. 1100° geglüht u. dann das Fe durch HCl aufgelöst. Nach einem zweiten Glühen von 2 Min. bei ca. 1650° wird der Mo-Kern in einer heißen Mischung von 4 (Teilen) HNO<sub>3</sub> u. 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgelöst. (A. P. 2 067 746 vom 8/11. 1934, ausg. 12/1. 1937.)

ROEDER.

**Comp. de Signaux et d'Entreprises électriques**, Paris, *Elektrische Glühlampe mit Schmelzsicherung*. Der zwischen Glühfäden u. Einführungsdraht eingeschaltete Schmelzdraht besteht aus einer Fe-Cr- oder Fe-Co-Legierung, mit 5—30% Geh. an Cr bzw. Co. Für sehr dünne Drähte soll der Geh. unter 15% liegen. (It. P. 335 964 vom 25/10. 1935. F. Prior. 17/4. 1935. F. P. 788 946 vom 17/4. 1935, ausg. 19/10. 1935.)

ROEDER.

**International General Electric Co. Inc.** (Erfinder: **Thomas Althouser Elder** und **Albert Carson Gable**), New York, V. St. A., *Glas-Metalleinschmelzung bei Entladungsröhren.* Die Einschmelzung soll vakuumdicht sein u. beide Teile sollen die gleiche Ausdehnungscharakteristik im Bereich von 0° bis zur Erweichungstemp. des Glases haben. Beispiel für die Zus. des Glases: 65% SiO<sub>2</sub>, 23% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7% Na<sub>2</sub>O, 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; für die Legierung des Einführungsdrahtes: 18% Co, 28% Ni, 54% Fe. (Aust. P. 24 713/1935 vom 3/10. 1935, ausg. 5/11. 1936. A. Prior. 4/10. 1934.) ROEDER.

**William John Tennant**, London, übert. von: **Soc. An pour les Applications de l'Electricité et des Gaz Rares Etabl. Claude-Paz & Silva**, Paris, *Elektroden für Hochvakuummetall dampflampen.* Um die Lebensdauer der Röhre mit Elektroden nach E. P. 450 035, die durch Verlust der Aktivität der Elektroden begrenzt ist, zu verlängern, wird das Spiralband aus zwei aufeinander gelegten, an einzelnen Stellen durch Punktschweißung verbundenen Metallbändern gebildet. Das äußere Band ist aus Ta, das innere aus Pt oder Ni; beide sind mit akt. M. belegt. (E. P. 459 204 vom 14/2. 1936, ausg. 28/1. 1937. Zus. zu E. P. 450 035; C. 1936. II. 2960.) ROEDER.

**Walter Ludwig Schallreuter**, London, *Elektroden für Entladungsröhren.* Die Kathode besteht aus einem Block, der aus einem Pulvergemisch von 40% BaO, 20% W-Carbid, 10% metall. Zr u. 30% ZrO<sub>2</sub> oder aus 50% Ba(OH)<sub>2</sub>, 20% W-Oxyd, 5% Graphit u. 25% ThO<sub>2</sub> gepreßt u. dann im Vakuum oder in einer reduzierenden Atmosphäre bei 1200—1400° geglüht wird. Durch die Erhitzung erfolgt eine chem. Umsetzung der Stoffe u. damit eine Formierung zu hoher Emissionsfähigkeit bei ca. 600°. Die Kathode ist mit Abstand von einem als Anode dienenden durchlöcherichten Metallzylinder umgeben. — Ungewollte Emissionen beim Anlauf der Röhre sollen vermieden werden. (E. P. 459 163 vom 3/7. 1935, ausg. 28/1. 1937.) ROEDER.

**Radio Corp. of America**, New York (Erfinder: **Victor O. Allen**, New Jersey), V. St. A., *Kathode für Entladungsröhren.* Sie besteht aus einem Grundmetall wie Th, Zr, U, Ce, Ti, V, Y, La, u. einer Cr-Deckschicht. Diese kann in einem üblichen Cr-Plattierungsbad aufgebracht werden. Über der Cr-Schicht kann gegebenenfalls eine akt. ThO<sub>2</sub>-Schicht vorgesehen sein. — Nach einer Variation der Erfindung kann auf einen Draht aus reinem Mo, W oder Ta eine Mischung von gepulvertem Cr u. ThO<sub>2</sub> als Lsg. in Aceton aufgebracht werden. Ein Bindemittel ist nicht erforderlich. Die Pulverschicht sintert durch die Betriebshitze auf dem Kerndraht fest. — Die Betriebstemp. dieser Kathoden ist verhältnismäßig niedrig; sie vertragen aber hohe Spannungen, ca. 3000 Volt. (Aust. P. 593/1936 vom 17/2. 1936, ausg. 12/11. 1936. A. Prior. 23/2. 1935.) ROEDER.

**Union Carbide and Carbon Corp.**, New York, übert. von: **Hugh S. Cooper**, Cleveland, O., V. St. A., *Elektronenröhre.* Die Metallteile einer oder aller Elektroden u. Gitter der Röhre bestehen aus hartem, homogenem Co, das bei ca. 900° keine Deformierung erleidet. Das zur Herst. der Teile dienende Co wird als Pulver gepreßt, bei 1350° in einer trockenen H<sub>2</sub>-Atmosphäre geglüht u. dann mechan. verdichtet. Das Co soll eine Reinheit von ca. 99,75% aufweisen; der Rest kann aus Mn u. Cr bestehen. Das Co hat vor dem üblichen Mo den Vorzug leichter Bearbeitung. (A. P. 2 061 755 vom 18/3. 1931, ausg. 24/11. 1936.) ROEDER.

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken**, Eindhoven, übert. von: **Willem Christiaan van Geel** und **Hendrik Emmens**, Holland, *Trockengleichrichter*, bestehend aus 2 Elektroden, von denen die eine aus Se mit 0,1—10% PbS, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuS, Cu<sub>2</sub>S, ZrN, TiN, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht, während die andere z. B. aus Goldlack hergestellt ist. Zwischen den beiden Elektroden ist eine isolierende Schicht aus Kolloidum, Schellack, Papier, SiO<sub>2</sub>, Wasserglas oder Kunstharzen angeordnet, die eine Dicke von ca. 100 μ besitzt. Die Beimengungen zur Se-Elektrode sollen eine Korngröße von 1—10 μ besitzen. (Aust. P. 735/1936 vom 26/2. 1936, ausg. 5/11. 1936. D. Prior. 11/3. 1935. Zus. zu Aust. P. 2099/1931; C. 1933. II. 103.) H. WESTPHAL.

**Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Trockenplattengleichrichter, insbesondere Kupferoxydulgleichrichter*, dad. gek., daß die durch therm. Aufdampfen erzeugten Gegenelektroden der Gleichrichterzellen aus Cd bestehen. Dieses wird vorzugsweise auf eine Graphitschicht aufgedampft, die vorher auf die Cu<sub>2</sub>O-Schicht gebracht wird. Das Verf. ergibt Gegenelektroden von außerordentlicher Kornfeinheit u. Haftfähigkeit sowie eine beträchtliche Verringerung des Rückstromes. (D. R. P. 640 567 Kl. 21 g vom 7/8. 1932, ausg. 7/1. 1937.) H. WESTPHAL.

## IV. Wasser. Abwasser.

**P. N. Grigorjew und A. A. Chomtschuk**, *Zum Problem der Herstellung von Permutiten*. Die Naßmeth. der Permutitherst. ist in jeder Hinsicht der Trockenmeth. des Zusammenschmelzens vorzuziehen. Als bes. Vorzüge heben Vff. die Einfachheit, Billigkeit u. leichte Anwendbarkeit des Naßverf. hervor, bei dem die Permutitbildg. schnell u. schon in der Kälte erfolgt. Die so gewonnenen Permutite zeigen große Austauschfähigkeit u. hohe Wirksamkeit bei der W.-Enthärtung, sie können mit NaCl-Lsgg. leicht regeneriert werden. Bei der Anwendung sind die Verluste gering. Als Trocknungs-temp. der nach dem Naßverf. gewonnenen Permutite empfehlen Vff. 50—60°. Ohne Soda kann man Permutit herstellen, indem man Wasserglas zu 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lsg. bis zum Umschlag von Methylrot zusetzt u. noch weiter die Hälfte der bis zum Neutralpunkt zugegebenen Menge Wasserglas einrührt, 3—5 Min. weiter umrührt u. dann stehen läßt; der weiße amorphe Nd. wird mit W. gewaschen, 4 Stdn. mit 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig. NaCl-Lsg. behandelt, dreimal mit W. gewaschen u. bei 50—60° getrocknet, er entspricht dann der Zus. Na<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitischeski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 1017—20. 1936.) R. K. M.

**Jan Smit**, *Moderne Abwasserreinigung*. Sammelbericht über den neuesten Stand. (Chem. Weckbl. 34. 139—46. 20/2. 1937.) GROSZFELD.

**Giuseppe Bragagnolo**, *Über die Art der Darstellung der Zusammensetzung von Mineralwässern*. (Vgl. C. 1935. I. 2964.) Auf Grund der Theorie der starken Elektrolyte (vgl. BONINO, C. 1934. I. 1011) kann man die Zus. der Mineralwässer mit einer logarithm. Gleichung aus den Aktivitätskoeff. wiedergeben, aus der sich der Wert für  $\Delta T$  als charakterist. Merkmal der verschied. Mineralwassergruppen ableiten läßt. (Atti Congr. naz. Chim. pura appl. 5. II. 703—06. 1936. Ferrara, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**H. Delfour**, *Aufstellung einer Widerstandstabelle für Kochsalz*. Messung des elektr. Widerstands von NaCl-Lsgg. verschied. Konzentrationen. Die Ergebnisse werden tabellar. u. graph. wiedergegeben. Zweck: Überwachung des NaCl-Geh. in Mineralwässern. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux 75. 17—21. 1937.) GORBAUCH.

**Whyt-Rox Chemical Co.**, Wauwatosa, Wis., übert. von: **Chester M. Irvin**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Herstellung von bakterientötendem Filtermaterial*, bes. für Ca- u. Mg-Salze enthaltendes W., bestehend aus *oligodynam. metall. Ag* u. einem *Basenaustauscher*, der mehr als 30% Alkalimetall enthält. Durch einen gewöhnlichen, für die W.-Enthärtung handelsüblichen synthet. Zeolithen wird eine AgNO<sub>3</sub>-Lsg. von solcher Konz. hindurchgeleitet, daß etwa 0,25—1%, aber höchstens 4% Ag-Metall auf dem Zeolithen ausgeschieden werden. Durch Behandlung mit NaCl-Lsg. wird der Basenaustauscher in üblicher Weise regeneriert. (A. P. 2 066 271 vom 27/5. 1935, ausg. 29/12. 1936.) M. F. MÜLLER.

**Filtration Equipment Corp.**, New York, übert. von: **William C. Laughlin**, Bayport, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Abwasser mittels Eisensalzlösungen*, bes. FeCl<sub>3</sub>-Lösung. Um zu verhindern, daß in der Eisensalzlsg. eine Krystallbildg. bzw. -ausscheidung stattfindet, wird die Lsg. während der Entnahme aus dem Sammelbehälter mittels eines Becherwerks in Bewegung gehalten. Dies wird dadurch erreicht, daß die Becher derart gebaut sind, daß sie mit Luft gefüllt unter die Oberfläche der Lsg. eintauchen, dann umkippen u. die entweichende Luft die Lsg. in Bewegung bringt. — Zeichnung. (A. P. 2 066 152 vom 8/7. 1935, ausg. 29/12. 1936.) M. F. MÜLLER.

**Raymond Bros. Impact Pulverizer Co.**, übert. von: **Richard F. O'Mara**, Chicago, Ill., V. St. A., *Behandlung von Abwasserschlamm*, welcher einen Feuchtigkeitsgeh. von etwa 70—85% hat. Dieser wird mit heißen Verbrennungsgasen in Berührung gebracht bzw. gut durchmischt u. dabei getrocknet u. anschließend gemahlen. Ein Teil des Trockenprod. wird mit frischem Schlamm gemischt, der dann getrocknet wird. Der Rest wird verbrannt u. die heißen Verbrennungsgase werden zum Trocknen von Frischschlamm benutzt. — Zeichnung. (A. P. 2 066 418 vom 12/6. 1934, ausg. 5/1. 1937.) M. F. MÜLLER.

**Charles P. Hoover**, *Water supply and treatment*. 2 nd ed. Washington: D. C., Nat'l Lime Ass'n. 1936. (154 S.) 8°. 1.00; pap. 0.50.

## V. Anorganische Industrie.

**G. W. Labutin und S. G. Koltypin**, *Die letzten Arbeiten auf dem Gebiet der Ausnutzung von Aluniten nach der Methode von Labutin-Naumtschik*. (Vgl. C. 1935. II. 1075.) Vf. untersuchen den Verlauf der Alunitaufbereitung, die darin besteht, daß Alunit leicht gebrannt (500—580°) u. darauf mit NH<sub>3</sub>-Lsg. ausgelaugt wird; es geht dabei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Lsg.; die so erhaltene Salzlsg. von ca. 300 g Salz/l läßt sich leicht filtrieren u. ergibt nach dem Eindampfen ein K-N-Düngemittel; der Al-Rückstand wird mit NaOH behandelt u. nach dem BAYER-Verf. aufgearbeitet. Zur Befreiung der so erhaltenen Aluminatlsg. von SiO<sub>2</sub> wird die Methode des CaO-Zusatzes (5 g/l) verfolgt; es wird an Verss. gezeigt, daß dabei die Auslaugzeit auf 3 Stdn. u. die Temp. bis zum Kp. erhöht werden muß; die Ausbeute sinkt dabei aber von ca. 95% auf 85% ab; die Erhöhung der Temp. u. der Auslaugzeit ohne CaO vermindert nur die Ausbeute an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. ist prakt. ohne Einfl. auf den SiO<sub>2</sub>-Gehalt. Die höchste Ausbeute (95%) an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird bei der Auslaugung (ohne CaO) bei 90—95° u. 10—12 Min. Auslaugedauer erreicht. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 10. 41—47. 1936.) v. FÜNER.

**G. W. Labutin und S. G. Koltypin**, *Entsilicierung und Ausrühren von Aluminatlösungen*. Besprechung der Verss., die zur Klärung der Möglichkeit des Ausrührens von Aluminatlsgg. mit niedrigem SiO<sub>2</sub>-Modul u. der Ausfällung von SiO<sub>2</sub> ohne CaO-Zusatz durch Behandlung der Lsg. bei 150—155° u. 3,5—3,75 at ausgeführt sind. Ein Schema der Verarbeitung von Aluminatlsgg., die nach dem vorst. Ref. beim Aufschließen von Alunit anfallen, wird gegeben. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 11. 7—13. 1936.) v. FÜNER.

**S. Zyrilina**, *Rationalisierung des Prozesses der Zerlegung für das Uraler Aluminiumwerk (UAS)*. Die Kinetik der Zerlegung von Aluminatlsgg. bei verschied. Temp. u. Laugemodul u. Al-Konz. wird besprochen u. eine Reihe von entsprechenden Verss. ausgeführt. Die ausgeführten Verss. führten zu dem Ergebnis, daß die Leistung der Zerlegerzylinder ohne zusätzliche Mehrkosten dadurch erhöht werden kann, daß die Lsgg. mit geringerem Laugemodul benutzt werden, was eine Erhöhung der Al-Konz. in der Lsg. u. eine Erniedrigung der Rührdauer auf 80 Stdn. gegenüber vorgesehenen 120 Stdn. erlaubt. Außerdem kann die Rührdauer noch dadurch erniedrigt werden, daß nach 40 Stdn., wenn die Temp. auf 54° langsam abgesunken ist u. ca. 75% des in 120 Stdn. zu gewinnenden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hydrats ausgefallen sind, die Temp. zur Erhöhung der Geschwindigkeit der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hydratausfällung schnell auf 30—35° erniedrigt wird, so daß in 60 Stdn. dieselben Resultate erhalten werden wie bei 80 Stunden. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 11. 17—20. 1936.) v. FÜNER.

**I. P. Ssokolowski**, *Das Auswaschen von Aluminiumhydroxyd auf den Filternutschen mit zurückgeführten Waschwässern*. Vf. bespricht das Schema der Auswaschung von Aluminiumhydroxyd auf der Filternutsche mit alkalihaltigen zurückgeführten Waschwässern u. gibt nachst. Reihenfolge der Auswaschung: Zuerst werden ca. 6 Auswaschungen mit zurückgeführtem Waschwasser (bis 20 g Na<sub>2</sub>O/l) durchgeführt, u. das erhaltene konz. Waschwasser (ca. 100 g Na<sub>2</sub>O/l) der Konz. unterworfen, darauf wird mit reinem W. gewaschen u. das dabei erhaltene verd. Waschwasser mit nicht über 20 g Na<sub>2</sub>O/l in den Waschprozeß zurückgeführt. Die Waschkdauer ist dabei n. u. das erhaltene Al-Hydroxyd enthält ca. 0,40% Na<sub>2</sub>O. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 10. 15—17. 1936. Wolchow-Aluminiumwerk.) v. FÜNER.

**W. M. Munchatschew**, *Über die Identifizierung des Prozesses des Ausrührens nach dem Verfahren von Bayer*. Vf. bespricht den hemmenden Einfl. der Huminstoffe auf die Geschwindigkeit des Ausrührens von Aluminatlösungen. Zur Befreiung der Aluminatlsgg. von diesen organ. Stoffen wird ihre Adsorption an frisch gefälltem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hydrat empfohlen; die Ausfällung kann dabei entweder vor der endgültigen Klärung der Lsg. von der letzten Rotschlammtrübung oder nach dieser Operation erfolgen. Im letzten Fall entsteht nach dem Glühen des so gefällten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hydrats ein vollwertiges Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 11. 14—16. 1936.) v. FÜNER.

**G. F. New**, *Die Anwendung von Titanoxyd in der Technik*. Vf. betont die Bedeutung des hohen Brechungsindex von TiO<sub>2</sub>, beschreibt die Methoden der TiO<sub>2</sub>-Gewinnung u. bespricht die Verwendungsmöglichkeiten in der Anstrichtechnik, in Druckfarben, als Zusatz zu Papier, Kautschuk u. Kunstseide, in Emailen usw. (Chem. Age 36. 29—30. 9/1. 1937.) R. K. MÜLLER.

**Chemical Construction Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Frank J. Bartholomew**, Charlotte, N. Y., V. St. A., *Schwefelsäure aus Säureschlamm*. Stark ölhaltiger Säureschlamm wird zunächst in waagrecht liegenden Rohren mit Rührwerken von außen erhitzt, wobei die Heizgase, die aus der Verbrennung von Öl oder Gasen stammen, die dem Austragende zunächstliegende Rohrhälfte zuerst umspülen u. dann in den davon getrennten, die anderen Rohrhälften enthaltenden Raum geleitet werden. KW-stoffe, W. u. SO<sub>2</sub> werden angetrieben u. diese Abgase oder Dämpfe gekühlt zwecks Abscheidung von W. u. Ölen. Der Dest.-Rückstand wird dann in einen sog. HECKENBLEIKNER-Drehofen geleitet, in dem er im Gegenstrom zu heißen Verbrennungsgasen fließt. Es können auch S-Verbrennungsgase hierzu verwendet werden. Die Temp. werden so eingestellt, daß am Ende des Ofens ein granulirbarer Koks anfällt, jedoch kein SO<sub>3</sub> dest. u. kein H<sub>2</sub>S gebildet wird. Die SO<sub>2</sub> enthaltenden Gase werden ohne Temp.-Erniedrigung mit W. gewaschen, dem das Kondenswasser aus der Vorheizung des Schlammes zugegeben wird, um von diesem aufgenommenes SO<sub>2</sub> auszutreiben, dann gegebenenfalls durch Zugabe von SO<sub>2</sub>-Gasen u. O<sub>2</sub> auf die für die katalyt. Bldg. von SO<sub>3</sub> erforderliche Zus. gebracht u. auf Kontakt-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verarbeitet. Vorrichtung. (A. P. 2 049 243 vom 5/7. 1933, ausg. 28/7. 1936.) HOLZAMER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Leonid Andrussow**, Mannheim), *Erzeugung sauerstoff- und stickoxydfreier Stickstoff-Wasserstoffgemische* durch teilweise Verbrennung von NH<sub>3</sub> in einem Gasgemisch, das auf 1 (Raumteil) NH<sub>3</sub> weniger als 0,75 O<sub>2</sub> enthält, dad. gek., daß die Verbrennung an Metallen der Fe-Gruppe, bes. Ni, oder solche enthaltenden Legierungen als Katalysatoren erfolgt. Ein Gemisch aus 24 (cbm) Luft u. 20 NH<sub>3</sub> wird durch ein mittels H<sub>2</sub>-Flamme oder elektr. Heizung angeheiztes Ni-Drahtnetz geleitet. Die Temp. beträgt etwa 900°. Das Rk.-Gasgemisch wird in mit Wassermanteln versehenen Rohren gekühlt. Stündlich können 94 cbm eines aus 40,4 (%) H<sub>2</sub> u. 59,6 N<sub>2</sub> bestehenden Gasgemisches erhalten werden. Werden Ni-Fe-Cr-Legierungen in Netzform verwendet, so wird ein Teil des Rk.-Gasgemisches nach der Kühlung wieder dem Ausgangsgemisch zugesetzt, um ein Ansteigen der Temp. auf über 1150° zu verhindern. — Vorrichtung. — Verwendung als reduzierendes Schutzgas. (D. R. P. 641 596 Kl. 12i vom 25/8. 1934, ausg. 6/2. 1937.) HOLZAMER.

**Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G.**, Höllriegelskreuth (Erfinder: **Heinrich Kahle**), *Gewinnung von Krypton und Xenon aus Luft*, unter Weiterbldg. des Verf. nach D. R. P. 629 297, dad. gek., daß die Verdampfung des edelgasacetylenhaltigen fl. O<sub>2</sub> unter einem solchen Druck erfolgt, daß das gesamte C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gasförmig mit dem verdampfenden O<sub>2</sub> abzieht. Der aus der Zerlegungsanlage abgezogene fl. O<sub>2</sub> wird in zwei abwechselnd wirkenden Druckverdampfern abgelassen, die mit vorgekühlter Preßluft beheizt werden. Außerdem wird der O<sub>2</sub> in bekannter Weise über ein Absorptionsmittel geleitet. Das Verf. verhindert eine Anreicherung der KW-stoffe bes. des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, so daß diese in festem Zustand in dem Verdampfer zurückbleiben würden, womit Gefahren verbunden sind. Vorrichtung. (D. R. P. 641 715 Kl. 12i vom 20/3. 1935, ausg. 11/2. 1937. Zus. zu D. R. P. 629 297; C. 1936. II. 841.) HOLZAMER.

**Ernst Berl**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Kolloidale Kieselsäure („Silicagel“) aus Wasserglas*, durch Fällen mit einer sauren (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. in solcher Menge, daß nach Abtrennung der SiO<sub>2</sub> der pH-Wert der Lsg. zwischen 2 u. 5 liegt. (E. P. 459 058 vom 5/7. 1935, ausg. 28/1. 1937.) REICHELT.

**Philadelphia Quartz Co.**, Philadelphia, Pa., übert. von: **Chester L. Baker**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Krystallisiertes wasserfreies Natriummetasilicat*. Eine mehr als 50% ig. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Lsg. wird unter Rühren auf 90° bis zur beginnenden Krystallisation erhitzt u. unter Aufrechterhaltung der Temp. u. Zusatz einer das überschüssige W. aufnehmenden Alkaliverb. getrocknet. (A. P. 2 067 227 vom 25/11. 1933, ausg. 12/1. 1937.) REICHELT.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Joseph S. Reichert**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Alkaliperboraten*. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Alkaliborate werden mit Alkaliperoxyden in Ggw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsgg. bei Temp. unter 80° umgesetzt, wobei der Gesamtwasserüberschuß nicht mehr als 8% über die für das hydratisierte Endprod. erforderliche W.-Menge betragen soll. Wird Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub>O verwendet, so darf die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. nicht weniger als 65 Gew.-% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enthalten. Werden niedrigerprozentigere Lsgg. verwendet, so muß der Borax vorher entsprechend entwässert werden. Die Perborate enthalten etwa 9,78—9,97 g akt. O<sub>2</sub>. (A. P. 2 065 744 vom 27/5. 1932, ausg. 29/12. 1936.) HOLZAMER.

**Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H.** (Erfinder: **O. F. Kaselitz** und **Jean d'Ans**), Berlin, *Magnesiumoxyd aus Magnesiumsulfat* durch Red., dad. gek., daß 1. als Red.-Mittel S-Dampf verwendet wird, 2. man die Beheizung des Rk.-Raumes durch Verbrennen des S mit O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>-reicher Luft durchführt. 3. Durchführung des Verf. im Kreislauf, dad. gek., daß man das gebildete SO<sub>2</sub> mittels C zu S reduziert. (D. R. P. 642 031 Kl. 12 m vom 14/1. 1933, ausg. 20/2. 1937.) REICHELT.

**Walter H. Mac Intire**, Knoxville, Tenn., V. St. A., *Monocalciumphosphat*. CaCO<sub>3</sub> in Form von Kalkstein oder Marmor wird mit etwa 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nach der Gleichung: CaCO<sub>3</sub> + 2 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = CaH<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> umgesetzt, wobei nur etwa 0,5% Säureüberschuß angewandt wird. Die Temp. sollen bei der Vermischung bei etwa 45—50° u. später bei 75—80° gehalten werden. Es fällt ein fein verteiltes, frei fließendes u. trockenes, kristallines Erzeugnis an, daß 55% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, davon 52% wasserlöslich kein citratunlös., weniger als 1% freie Säure bzw. CaCO<sub>3</sub> enthält. (A. P. 2 067 538 vom 5/1. 1934, ausg. 12/1. 1937.) HOLZAMER.

**American Cyanamid & Chemical Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **David Lurie**, Joliet, Ill., V. St. A., *Natriumaluminat*. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltende Rohstoffe werden mit 50%ig. NaOH-Lsg. bei 30% Überschuß ausgelaugt. Im Filtrat wird auf den NaOH-Überschuß weiterer Rohstoff zur Einw. gebracht, das Aluminat wird durch Eindampfen abgeschieden u. calciniert. (A. P. 2 066 209 vom 17/10. 1934, ausg. 29/12. 1936.) REICHELT.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**William J. Mc Caughey**, *Der Anteil der Mineralogie an der keramischen Technologie. Vortrag 1936 zum Gedächtnis von Edward Orton jr.* (J. Amer. ceram. Soc. 20. 31—42. Febr. 1937. Columbus, Ohio, Ohio State Univ., Dept. of Mineralogy.) PLATZM.

**Nelson W. Taylor**, *Einführung in die Abhandlungsreihe über die Herstellung dichter Aggregate*. Substanzen großer Verdichtung erhält man 1. durch Abkühlen einer Schmelze, wobei Sorge zu tragen ist, daß keine Schwindhölräume entstehen, 2. durch Mischen fester Körnungen, wenn diese hohe Verdichtung besitzen. Die Kornstruktur hängt von der Wärmebehandlung ab. Zur Erzielung bester Ergebnisse ist zu achten auf: 1. Kornform u. die Arbeitsweise der Zerkleinerungsmaschine, 2. die Kornverteilung u. die Vermeidung von Entmischungen bei Herst. der Mischung, 3. die Verminderung von Reibungseinflüssen bei Verwendung geeigneter Fll. u. 4. die Anwendung orientierender Kräfte auf die Körner der Bestandteile. (Bull. Amer. ceram. Soc. 16. 7—8. Jan. 1937. Pennsylvania, Pennsylvania State College, Dept. of Ceramics.) PLATZMANN.

**F. O. Anderegg**, *Kornabstufungen zur Erzielung großer Dichte*. Es gibt zwei Systeme zur Erzielung großer D. von zerkleinerten festen Stoffen. Das eine fußt auf der Zwischenraumauffüllung, das andere auf kontinuierlicher Kornabstufung. Bei dem ersteren wird zwar höchste Verdichtung erreicht; es besteht aber eine Neigung zur Entmischung u. weiter wird die Verarbeitbarkeit gemindert. Es sind daher bes. Verf., wie Rütteln oder Anwendung hohen Druckes erforderlich. Bei dem anderen Syst. ist die Verarbeitbarkeit besser; es tritt geringere Neigung zur Entmischung ein u. endlich kommt kaum ein Abfall an mittleren Körnungen zustande. Übermaß an irgendeiner Körnung beeinträchtigt indessen die Verdichtung der größeren Teile. (Bull. Amer. ceram. Soc. 16. 11—13. Jan. 1937. Newark, O., Owens-Illinois Glass Co., Industr. Mater. Div.) PLATZMANN.

**C. J. Kinzie** und **C. H. Commons**, *Der Einfluß verschiedener Zirkon- und Titanverbindungen auf eine Glasur*. Für eine bei niedriger Temp. auftragbare Grundglasur wurden folgende Ergebnisse erhalten. Bei einer solchen wird die Glanzerzeugung durch vermehrten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. begünstigt. Dieser wird am besten in Form von Feldspat eingebracht; an nächster Stelle rangiert Ton. Der SiO<sub>2</sub>-Geh. der Grundglasur kann so hoch sein, wie es sein sollte, sofern nicht mehr Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt wird. Zinnoxid trübt die Glasur, beeinträchtigt aber den Glanz der Oberfläche. Sowohl die Form, wie die Menge, in der ZrO<sub>2</sub> eingeführt wird, beeinflußt die Glasur. TiO<sub>2</sub> härtet offenbar die Glasur; bei Zusatz von 10% erhält die Glasur eine bestimmte Färbung u. zumeist wird die Neigung zur Bldg. von Löchern oder Stecknadelköpfen beseitigt. Der Färbefekt der TiO<sub>2</sub> ändert sich mit der Temp. wie der Form des Zusatzes. Titansaures Blei ist in einem eng begrenzten Temp.-Bereich von Vorteil. Als Zirkonat oder Zirkonsilicat zugesetztes Blei haben sich als schädlich für die Farbe erwiesen. Zirkonspinnell

ist sowohl als Trübungsmittel, wie als Mittel zur Erhöhung der Glasur von Vorteil; letzteres dürfte auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Geh. des Spinells beruhen. Der Zusatz von  $\text{ZrO}_2$  in Silicatform ergibt geringe Unterschiede. Die verschiedenen Zirkonate u. Doppelzirkonsilicate — ausgenommen Bleizirkonsilicat, können als bequeme Mittel,  $\text{ZrO}_2$  wie die anderen Bestandteile einzubringen, angesehen werden. Weitere Zusätze an Ca, Ba oder Zn zur Grundglasur sind nicht bes. vorteilhaft, doch übt offenbar der Mg-Zusatz einen günstigen Einfl. aus. (Bull. Amer. ceram. Soc. 16. 1—4. Jan. 1937. Niagara-Fälle, N. Y.; Titanium Alloy Manuf. Co.) PLATZMANN.

**J. W. Hepplewhite**, *Der Einfluß von  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  auf das Widerstandsvermögen gegen Ribbildung auf einer typischen halbglasigen Tafelgeschirrglasur.*  $\text{ZrO}_2$  (4% u. darüber) steigert die Widerstandsfähigkeit gegen Ribldg., unabhängig davon, in welcher Form es zur Einführung gelangt. Bis 2%  $\text{TiO}_2$  verbessern das Widerstandsvermögen; höhere Zusätze führen aber keine weitere Verbesserung herbei. Bei niedrigerem %-Geh. ist das Widerstandsvermögen von  $\text{ZrO}_2$  u.  $\text{TiO}_2$  ungefähr gleich; bei höheren Zusätzen übt  $\text{ZrO}_2$  eine überlegene Wrkg. aus. Trübung setzt ein, wenn der  $\text{ZrO}_2$ -Geh. 3% erreicht; bei steigenden Zusätzen nimmt sie zu. Das Aussehen der Glasur wird bei Zusätzen bis 5% nicht wesentlich verändert. Darüber hängt mattes oder blankes Aussehen von der Art des zur Einführung gelangten  $\text{ZrO}_2$  ab. Wird der  $\text{ZrO}_2$ -Geh. auf 3% u. darüber gesteigert, so wird ein weißerer Glanz erhalten. Bei  $\text{TiO}_2$ -Zusatz ergibt sich eine verfarbende Wirkung. Bei 2%  $\text{TiO}_2$  resultiert ein fahles Elfenbeinfarben. Bei 7% eine wesentlich dunklere gelbliche Glasur. Bei 12%  $\text{TiO}_2$  entsteht eine matte, bei 7% eine halbmatte Glasur. (J. Amer. ceram. Soc. 20. 60—61. Febr. 1937. Newell, West-Va., Edwin M. Knowles China Co.) PLATZMANN.

**R. M. King**, *Der Mechanismus der Emailhaftung.* XIII. Übersicht über die theoretischen Erklärungen bei der Bildung von Metallteilchen in „Cobalt“-Grundemails und einige einschlägige Versuche. (XII. vgl. C. 1936. II. 4035.) Es wird das Gesetz von LUTHER (Z. physik. Chem. 36 [4] [1901]. 385—404) angeführt, das die Wrkg. von FeO bzw. seiner festen Lsgg. mit Sauerstoff unter gleichzeitiger Bldg. von Fe u.  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  erklärt. Übersicht über die Theorien von EBELL (Dinglers Polytechn. J. 213 [1874]. 53). Die röntgenograph. Analyse eines handelsüblichen Cobaltgrundemails zeigt, daß Fe, FeO u.  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  anwesend ist. Die Mikroaufnahme eines Eisenoxydsonderemails zeigt die Abscheidung von Eisen an der Zwischenfläche. (J. Amer. ceram. Soc. 20. 53—55. Febr. 1937. Columbus, Ohio State Univ., Dept. of ceram. Engng.) PLATZMANN.

—, *Die Festigkeit von Email auf Grund seiner Herstellung.* Die Mahlung eines Emails mit Ton hat in einem dem Charakter als gemahlenes Glas bei Einschluß von koll. u. feinkörnigen Materialien entsprechendem Maße hinsichtlich Dauer u. Leistung so zu erfolgen, daß die Feinheit des Tones größer ist als die der Fritte, jedoch nicht so gering, daß der Schlicker bei seiner Entnahme aus der Mühle bereits seinen Höchstgrad an Emulgiertbarkeit aufweist. Ein zu lange gemahlenes Email kann durch Kürzung seiner Alterungszeit u. durch schärfere Trocknung in seiner Festigkeit wieder verbessert werden. Der Siebrückstand auf dem Siebe von 3600 Maschen/qcm kann ein Kriterium für die Richtigkeit der Emailvorbereitung sein. Dieser Prüfung sollte daher erhöhte Beachtung geschenkt werden. In dem Unterschied des Glühverlustes u. der Trockenfeuchtigkeit bei 105° hat man ein Mittel in der Hand, aus dem man Unterschiede in der Behandlung des Naßemails erkennen kann, u. das bei einer Reihe von Feststellungen Folgerungen auf die Güte des Fabrikats im Betriebe erlaubt. Hieraus ergeben sich geeignete Betriebsumstellungen bzw. Verbesserungen. (Glashütte 67. 49—51. 65—66. 16/1. 1937.) PLATZMANN.

**Karl Kautz**, *Die Bedeutung der Oxydation beim Emaillieren.* Oxydationsvorgänge sind für die Haftung des Emails am Eisen von grundlegender Bedeutung. Hierbei spielt bes. Ferrooxyd eine wichtige Rolle, da es sowohl in metall. Eisen wie in Emailglasflüssen sich lösen kann. In  $\alpha$ -Eisen beträgt die Löslichkeit bei Emailliertemp. 0,5%, während sie für Emailglasflüsse mit 30% geschützt worden ist. Der Ferrooxydfilm, der als Bindeglied bei n. eingebrannten Emails dient, ist ungemein dünn u. gewöhnlich  $\frac{1}{100000}$  Zoll stark. Gelegentlich ist die Schicht noch dünner u. selbst bei 1000-facher Vergrößerung nicht erkennbar, weshalb einige Forscher die Existenz bestreiten. In einem Syst., in dem von Anheizen an bis zu dem Punkt, bei dem das Email vollständig mit sämtlichen Eisenoxyden gesätt. ist, Abschuppungen bzw. Oxydationen erfolgen, kann ein Stadium, bei dem keine Oxydation stattfindet u. direkter Kontakt zwischen Eisen u. Glasfluß besteht, nur von kurzer Dauer sein. Der Oxydulfilm kann theoret. nur ein Mol. stark sein, u. doch wirkt er schon als Bindeglied zwischen

Eisen u. Emailglas. (Better Enamel. 8. 23—27. 32. Jan. 1937. Republic Steel Corp.) PLATZMANN.

G. H. Mc Intyre, *Einfluß der Ofengase auf Porzellanemail*. Je mehr sich die Ofenatmosphäre dem Zustand n. Luft nähert, um so besser wird das emaillierte End-erzeugnis ausfallen. Spuren von CO<sub>2</sub>, W.-Dampf u. Fluoriden in den Ofengasen sind unschädlich; der Grenzwert liegt aber ziemlich niedrig u. beträgt z. B. für W.-Dampf 3—4% u. für saure Gase 4%. Gußeisenemails werden leichter abträglich beeinflusst als Stahlblechemails. (Enamelist 14. Nr. 4. 6—10. 59—60. Jan. 1937. Cleveland, O., Ferro Enamel Corp.) PLATZMANN.

A. Thurmer, *Die Verwendung von Alkalifluoriden bei transparenten Gläsern*. Es wurden Schmelzen transparenten Glases (72% SiO<sub>2</sub>, 17% Na<sub>2</sub>O, 11% CaO) untersucht, wenn sie verschied. Alkalifluoride enthielten. Na-Fluorid ergab die besten Resultate. (Ceram. Ind. 28. 162—66. Febr. 1937.) PLATZMANN.

K. G. Kumanin und R. L. Nemirowskaja, *Ausarbeitung eines neuen Rezeptes für schweres Barytkronglas vom Typ L-24*. Man kann die chem. Beständigkeit von schwerem Barytkronglas nicht durch Zusatz von TiO<sub>2</sub> erhöhen, da dieses die Dispersion ungünstig beeinflusst. Ersatz von BaO durch CaO ändert ebenfalls die Dispersion u. setzt im übrigen die chem. Beständigkeit herab. Dagegen läßt sich eine Verbesserung durch Erhöhung des Geh. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erzielen, z. B. mit folgendem Satz: 34,00% SiO<sub>2</sub>, 8,40% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7,40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50,20% BaO, n<sub>D</sub> = 1,6120, n<sub>r</sub> - n<sub>c</sub> = 0,010 57. (Opt.-mechan. Ind. [russ.: Optiko-mechanitscheskaja Promyschlenost] 6. Nr. 6. 6—9. Juni 1936.) R. K. MÜLLER.

James Bailey, *Die Widerstandsfähigkeit von Glas gegen Risse und ihre Messung*. Von früheren Bearbeitern angewendete Methoden haben zwar wertvolle Daten geliefert, aber keine Größenordnung der Härte verschied. Gläser. Auch stimmten die Ergebnisse vielfach nicht mit der Vorstellung relativer Härte überein. Eine Unters. des Problems hat ergeben, daß die Widerstandsfähigkeit eines Glases gegen Rißbildg. auf anderen Faktoren beruht als auf der mechan. Festigkeit des Glaskörpers. Die Prüfung gebrauchter Glaswaren ergab, daß die Risse im allg. in zwei Gruppen eingeteilt werden können, u. zwar in: 1. Oberflächenabnutzung, 2. Risse durch Zerstörung der Oberfläche. Vorbereitende Arbeiten haben ergeben, daß eine Prüfung der Widerstandsfähigkeit einer Glasoberfläche gegen Ritzungen in der Unters. der Oberfläche des betreffenden Gegenstandes bestehen sollte. Die einen anfänglichen Riß hervorbringenden Bedingungen sollen als Maßstab für das Widerstandsvermögen der jeweiligen Oberfläche gegen Ritzung dienen. Das zur Unters. angewendete Verf. bestand in einem derartigen Abrollen einer Stahlkugel (0,317 cm Durchmesser) über die Oberfläche, daß der Druck mit dem Abrollen zunahm. Der Druck, bei dem die ersten muscheligen Brüche erfolgten, wurde als Maßstab für die Härte verwertet. Natürliche Oberflächen wie die von gezogenem Fensterglas wechseln in der Härte. Gläser aus geschmolzenem SiO<sub>2</sub> besitzen einen Wert von 5,4 kg, gewöhnliches Fensterglas einen solchen von 11,4 kg. Glas mit hohem Tonerdegeh. erreicht viel höhere Werte. Geschliffene u. polierte Oberflächen sind weicher als feuerpolierte Oberflächen gleichen Glases. Gespanntes Glas besitzt härtere Oberfläche als das gleiche Glas im geglühten Zustand. (J. Amer. ceram. Soc. 20. 42—52. Febr. 1937. Hamburg, N. Y., Bailey & Sharp Co.) PLATZMANN.

K. C. Lyon, *Einfluß der Oberflächenspannung auf blasiges Glas*. Es wird bewiesen, daß nach einfacher Berechnung der atmosphär. Druck auf einer Glasschmelze als Hauptfaktor dafür anzusehen ist, daß aufsteigende Blasen sich nach der Oberfläche zu nicht weiter ausdehnen. Der Einfl. der Oberflächenspannung tritt demgegenüber zurück, es sei denn, daß es sich um sehr kleine Blasen handelt. Es wird weiter festgestellt, daß in einem Wannenofen das Maß des Aufsteigens von Blasen gelegentlich durch die Einw. von Strömungen im Glas beschleunigt wird. Auch darf infolge der höheren Temp. an der Glasoberfläche erwartet werden, daß das Gas der Blasen die Neigung besitzt, sich auszudehnen u. eine Herabsetzung der Oberflächenspannung herbeizuführen, was beides die Vergrößerung der Blasen bewirkt. (Ceram. Ind. 28. 138. Febr. 1937. Cleveland, Gen. Electr. Co., Glass Technology Labor.) PLATZMANN.

László Mattyasovszky-Zsolnay, *Porzellanfabrikation aus Rohstoffen Rumpf-Ungarns*. An Hand von Labor.-Vers. bzw. der physikal. Eigg. der Rohmaterialien u. Fertigerzeugnisse wurden folgende Rohstoffe zur Porzellanfabrikation als sehr gut geeignet gefunden: Rhyolithkaolin von Sárospatak [Feuchtigkeit 0,35, Glühverlust 8,58, SiO<sub>2</sub> 65,69, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23,41, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,19, TiO<sub>2</sub> 0,11, CaO 0,28, MgO 0,81,

(K, Na)<sub>2</sub>O 0,28, SO<sub>3</sub> 0,22] u. deren Schlämmrückstand [Feuchtigkeit 0,20, Glühverlust 2,50, SiO<sub>2</sub> 89,28, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,26, CaO u. MgO in Spuren, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,12, TiO<sub>2</sub> 0,06, (K, Na)<sub>2</sub>O 0,49], Rhyolithkaolin von Füzérradvány (Kormoshegy; Feuchtigkeit 2,74, Glühverlust 5,52, SiO<sub>2</sub> 52,42, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28,25, CaO 0,65, MgO 2,47, K<sub>2</sub>O 6,62, Na<sub>2</sub>O 0,30, TiO<sub>2</sub> 0,07, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,15, SO<sub>3</sub> 0,00), Quarzsandstein von Kővágóórs; zur Muffelfabrikation: Ton von Pettény. (Magyar Chem. Folyóirat 42. 153—62. Okt./Dez. 1936. z. Zeit Berlin, Chem.-techn. Vers.-Anstalt d. Staatl. Porzellanmanufaktur. [Orig.: ung.] SAILER.

**Mune Utida**, *Natur und Eigenschaften des Yamagatabentonits. II. Quellgeschwindigkeit, Richtung des quellenden Tonfilms und Aufbau der Tonmicelle.* (I. vgl. C. 1936. II. 4034.) (Dainippon Yogyo Kyokwai Zasshi [J. Japan. ceram. Ass.] 44. 685—710. Okt. 1936. [Nach engl. Ausz. ref.] PLATZMANN.

**P. P. Budnikow, M. I. Nekritsch** und **A. B. Kwitnitzki**, *Über den Einfluß von Phosphorsäure auf Ton.* Parallelepiped (10 × 10 × 30 mm) aus feuerfestem Ton u. geschlammtem Kaolin werden, ungebrannt oder bei 200, 500, 600, 700 u. 800° gebrannt, mit 2% (Ton) bzw. 2,5% (Kaolin) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (D. 1,4) behandelt. Durch diese Behandlung wird eine erhebliche Steigerung der Beständigkeit gegen Auswaschung durch W. u. Säuren erzielt, die Vff. durch Koagulation u. Aggregation der Koll. erklären. Bei 700—800° gebrannter Kaolin zeigt eine erhöhte Rk.-Fähigkeit der Komponenten. Vff. erörtern die Bedeutung der Befunde für die Einw. von Phosphatdüngern auf die tonigen Bodenbestandteile. Bei Vorbehandlung mit heißem W. (80°) zeigen die Tonproben größere Beständigkeit gegen die Einw. von W., HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Rk. zwischen Ton u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 986—94. 1936. Charkow, Chem. technol. Inst. Kirow, Labor. f. Silicattechnologie.) R. K. MÜLLER.

**J. E. Rankin**, *Entlüftung für Kanalisationsrohrton.* (J. Amer. ceram. Soc. 20. 64—65. Febr. 1937. Pine Hall, Nord-Karolina, Pine Hall Brick & Pipe Co.) PLATZMANN.

**Ja. M. Chanaw** und **A. A. Toporkowa**, *Gewinnung von Schaumtonblöcken.* (Vgl. C. 1936. II. 1997.) In ähnlicher Weise wie die früher beschriebenen Diatomeenschaumsteine werden aus einem Ton durch Mischung von Tonschlamm mit einem mit Seifenwurzeln erhaltenen Schaum „Schaumtonblöcke“ dargestellt, die einige Tage getrocknet werden u. dann einen restlichen Feuchtigkeitsgeh. von 4—5% nach Brennen bei 950° Höchsttemp. einen linearen Schwund von 8—9% u. eine D. von 0,8—1,1 t/cbm aufweisen. (Baumater. [russ.: Stroitelnyje Materialy] 1936. Nr. 10. 31—34. Okt.) R. K. MÜLLER.

**K. A. Nochrotjan, M. I. Lapowok** und **B. M. Grissik**, *Zur Frage der Anwendung von Elektrolyten.* Es wird gezeigt, daß die Einführung von Elektrolyten zur Beschleunigung des Trocknens von Tonen u. zur Verbesserung ihrer Qualität beiträgt. Als Zusatzstoffe werden untersucht: HCl, CaO, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> u. NaCl. Von diesen sind die wirksamsten HCl u. CaO. Zur Best. der optimalen Zusatzmenge ermittelt man den dem Wendepunkt der Sedimentationskurve entsprechenden Zusatz; es ist dies nicht die Zusatzmenge, die die größte Absitzgeschwindigkeit der Suspension bewirkt. Die Abbindefähigkeit eines Tones nimmt bei geringem HCl-Zusatz zuerst zu, dann auf den ursprünglichen Wert ab. CaO setzt die Abbindefähigkeit herab u. erhöht gleichzeitig die Feuchtigkeit des Arbeitsstücks; die Formung der Steine auf der Bandpresse wird durch CaO-Zusatz erschwert, jedoch führt die maximal wirksame Zusatzmenge nicht zu Komplikationen. Ein Einfl. der Zusätze auf die Qualität der erhaltenen Steine ist nicht festzustellen. (Baumater. [russ.: Stroitelnyje Materialy] 1936. Nr. 8/9. 3—11. Nr. 10. 3—17. Okt.) R. K. MÜLLER.

**L. R. Barrett**, *Die Wiederaufnahme von Wasser durch gebrannte Ziegelton.* Aus 3 für Ziegelsteine verwendeten Tonen wurden Probekörper hergestellt, die auf 705 bis 1214° gebrannt wurden. Diese wurden im Autoklaven auf 183° einem Dampfdruck von 10,5 at ausgesetzt u. hierauf getrocknet. Das Trocknen erfolgte bei vermindertem Druck u. bei 100°. So ließ sich zwischen freiem u. gebundenem W. unterscheiden. Beim Steigern der Trocknungstemp. auf 400° in Stufen wurde festgestellt, daß sich fast das gesamte gebundene W. austreiben ließ. Das gebundene W. wurde von den auf 1214° gebrannten Tonen fast ebenso festgehalten wie von den auf 705° gebrannten, obwohl im ersteren Falle die Gesamtmenge eine kleinere war. Unter dem Ausmaß der W.-Wiederaufnahme ist die W.-Menge in % zu verstehen, die der gebrannte Ton im Autoklaven absorbierte u. die beim Trocknen (100°, 2 mm Hg) nicht entfernbar war. Sie wurde gemessen durch Wiegen vor u. nach der Autoklavenbehandlung. Es

wurden weiter physikal. Messungen der scheinbaren Porosität, der wahren u. scheinbaren D., sowie des YOUNGsehen Elastizitätsmoduls bei gewöhnlicher Temp. vorgenommen, um die durch die Autoklavenbehandlung bedingten Strukturänderungen zu bestimmen. Die W.-Wiederaufnahme war bei Brenntemp. unter 850—950° am größten, da bei dieser Temp. die Feuerschwindung einsetzt. Bei niedrigen Brenntemp. werden offenbar durch die Autoklavenbehandlung zwei Wirkungen hervorgerufen. Die anfänglich vorherrschende besteht im Verschließen der Poren u. Steigern des Elastizitätsmoduls; die andere im späteren Stadium folgende vermindert den Elastizitätsmodul u. steigert die scheinbare Porosität. Zwischen 950 u. 1050° war die W.-Wiederaufnahme am kleinsten, u. es traten daher nur geringe Änderungen in den physikal. Eigg. ein. Dagegen war die W.-Wiederaufnahme zwischen 1050 u. 1150° am größten; der gebrannte Ton war für die Einw. von W. empfindlicher als bei niedrigeren Temperaturen. Über 1150° fiel der Wert der W.-Wiederaufnahme erneut ab u. erreicht etwa den zwischen 950 u. 1050° liegenden Minimalwert. Die Unters. eines verwitterten roten plast. hergestellten Steins ergab einen beträchtlichen Feuchtigkeitsgeh. im luft-trocknen Zustande. Von diesem ließen sich 2,77% nicht entfernen. Bei 400° wurde diese Feuchtigkeit ausgetrieben, womit angezeigt wurde, daß bei Lufteinw. ein Zutritt an gebundenem W. erfolgt war. (Brit. Clayworker 45. 350—55. 15/2. 1937.) PLATZM.

**J. W. Mellor**, *Das plötzliche Zerbrechen von gealterter Töpferware*. Durch die träge therm. Schwindung beim Altern entstehen innere Spannungen. Die allmähliche Steigerung dieser therm. Spannungen wird schließlich derart groß, daß Entlastung nur durch plötzlichen Bruch erfolgen kann. (Trans. ceram. Soc. 36. 10—12. Jan. 1937. Shelton, Stoke-on-Trent; Mellor Labor.) PLATZMANN.

**Marcel Lepingle**, *Feuerfeste Materialien auf Mullitgrundlage*. (Vgl. C. 1937. I. 2659.) Für die Steine mit 42% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde Schamotte aus gebrannter Charenteerde verwendet, für solche mit 46,51—56% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Mischung aus Charenteerde u. Mullit u. endlich für solche mit 61% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mullit, das aus calciniertem belg. Cyanit gewonnen war. Die D. nimmt mit dem Tonerdegeh. zu. Für gleiche Schamottegüte wie -menge besitzt die Art des Bindestoffs einen relativ beträchtlichen Einfl. auf die D., die Porosität u. die Druckfestigkeit. Zweiter Brand bei erhöhter Temp. vermindert etwas die relative Porosität. Vermehrung des Geh. an Tonerde von 46 auf 61% ändert die feuerfesten Eigg. der geprüften Massen nur unbedeutend. Die Erweichung unter Druck bei hoher Temp. ändert sich mit der Form der Prüfkörper. Prisma. sind zylindr. unterlegen. (Verre Silicates ind. 7. 307—09. 15/9. 1936.) PLATZMANN.

**F. Hundeshagen**, *Über die Einwirkung von Alkalichloriden auf Zement und Beton*. 8 verschied. Zemente, deren Analysen vollständig angegeben sind, wurden mit der 20-fachen Menge reinsten Quarzandes (0,2—0,4 mm Korn) versetzt u. mit den Lsgg. folgender Chloride behandelt: 2-n. NaCl, 2-n. KCl (je 0,71 g Cl in 10 cem), bei 17,5° gesätt. NaCl-Lsg. (1,94 g Cl in 10 cem) u. bei 17,5° gesätt. KCl-Lsg. (1,41 g Cl in 10 cem). In Vorvers. wurde je 10 g gebrannter, mit W. pulverig abgelöschter Kalk in luftdichten Gefäßen mit je 200 g dest. W. bzw. mit 200 cem der Chloridlsgg. 14 Tage lang bei 17,5° unter häufigem Schütteln behandelt. Die CaO-Löslichkeit war in den 2-n. Chloridlsgg. etwa 12% größer als in reinem W., in den gesätt. Chloridlsgg. aber etwa 30% kleiner. Das Lösungsvermögen für Ca(OH)<sub>2</sub> wurde also durch die schon vorhandene Sättigung an Chloriden vermindert. Das mol. Gleichgewicht zwischen dem entstandenen CaCl<sub>2</sub> u. NaOH wird durch Bindung von CaCl<sub>2</sub> im Bodenkörper als Oxychlorid nicht merklich verändert; Bldg. von Oxychlorid konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Bei Zusatz von gelförmiger Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu den Lsgg. wurde CaO an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebunden, in einigen Fällen war ein die Alkalität übersteigender Betrag an Ca nachweisbar, der nur als CaCl<sub>2</sub> gedeutet werden konnte. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> war in merklichen Mengen gelöst. Bei der Behandlung von je 10 g der 8 Zemente mit ebensolchen Mengen der Chloridlsgg. wie oben (Parallelvers. mit CO<sub>2</sub>-freiem W.!) ergab sich Analogie zu den Vers. mit dem reinen Kalk, nur bei einem Hochofenzement wurde die Kalksättigung der fl. Phase nicht ganz erreicht. Die Phenolphthaleinalkalität der wss. Auszüge ging über den Ca(OH)<sub>2</sub>-Sättigungsgrad hinaus, weil sich die Alkalien leicht lösten. SiO<sub>2</sub> wurde nur in Spuren gelöst. Die schon beim Kalk bemerkte geringe Löslichkeit in den gesätt. Chloridlsgg. trat bei den Zementen auch deutlich hervor, bes. beim Tonerdezement, der nur Spuren von CaO abgab. Der Tonerdezement „Rolandshütte“ (47% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 36,3% CaO, 8,1% SiO<sub>2</sub>, 2,0% TiO<sub>2</sub>) gab an W. nur 0,55% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ab, an 2-n. NaCl u. 2-n. KCl aber 5,7 u. an gesätt. NaCl-Lsg. 7,7. Demnach werden nicht Ca-Aluminate gelöst, sondern vermutlich Alkalialuminate, wobei das Alkali durch Umsetzung des

CaO der Zemente mit den Alkalichloriden der Vers.-Lsgg. nach folgendem Vorgang reagierte:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{NaCl} \leftrightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{NaOH}$ . Bei der Behandlung der Tonerdezemente wurden als Bodenkörper vermutlich Calciumchloroaluminat gebildet, so daß  $\text{CaCl}_2$  aus der Lsg. verschwand. — Chloridlsgg. bewirkten bei Tonerdezementbetonproben Absanden (Auslaugen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ !). An  $\text{CO}_2$ -haltiger Luft erhärtete u. ausgetrocknete Mörtelkörper (Gewichtsverhältnis Zement: Sand = 1:3) aus Portlandzement u. Tonerdezement widerstanden dem Angriff der Chloridlsgg. erheblich besser als frische u.  $\text{CO}_2$ -frei erhärtete Probestücke. (Zement 26. 103—06. 117—20. Febr. 1937.)

ELSNER v. GRONOW.

**James Watson**, *Hochofenschlacke*. Es wird angeregt, die mit 3 Millionen t/Jahr anfallenden Hochofenschlacken zur Herst. von Eisenportlandzement u. Hochofenzement zu verwenden. Vf. bringt Schlackenanalysen bei u. weist darauf hin, daß schnell abgekühlte Schlacken bes. geeignet sind. Die außerdem. Normen werden erörtert. Alsdann wird über die in Frankreich u. Rußland hergestellten sulfatfreien Hüttenzemente, die aus Schlacke, Gips u. etwas Zementklinker bestehen, berichtet. Hochofenschlacke ist auch ein bewährter Zuschlagstoff. Eine weitere Verwertungsmöglichkeit besteht in der Herst. von kalkgebundenen Schlackensteinen. Die Verwendung der porösen Schlacke für Schallisierzwecke ist erfolgreich durchgeführt worden. Abschließend wird die Verarbeitung von Schlacken für puzzolan. Zwecke diskutiert. (Iron Steel Ind. 8. 457—61. 9. 12—13. Sept./Okt. 1935.) PLATZMANN.

**Fr. Weichelt**, *Die Anwendung der Sprengarbeit bei Gewinnung der Schieferleiten als Rohmaterial zur Mauersteinfabrikation*. (Ziegelwelt 68. 26—28. 4/2. 1937.) PLATZM.

**O. Kallauner**, *Über einige Eigenschaften von Bodenfliesziegeln*. Überblick (größtenteils tabellar.) über äußere Eigg., Ausmaße u. mechan. Festigkeit von verschied. Ziegeln für Bodenbelag. (Stavivo 17. 290—93. 1/10. 1936. Brünn.) R. K. MÜ.

**J. S. F. Gard**, *Materialien zur Wärmeisolierung, ihre Auswahl für verschiedene Anwendungsgebiete*. Bei Temp. bis  $9,3^\circ$  dienen als Wärmeisolatoren Korkplatten, Mineralfasern, Aluminiumfolie, Holzwole, Strohmatte. Sie werden bei Kälteanlagen, für Speiseeis, Kaltwassersysteme, Tankwagen, Lagerbehälter u. in Bauwerken verwendet. Im Bereich von  $9,3$ — $370^\circ$  sind Kessel, Dampfleitungen, Heißluftsysteme, Trocknungsanlagen, Tankwagen, am besten mit Magnesia-Asbestkompositionen, mit Schlackewolle, gesponnenem Glas, Asbestmatten usw. zu isolieren. Für den Bereich von  $316$ — $650^\circ$  werden Asbest, gesponnenes Glas, Kieselgur, Magnesia-Kieselgur-Asbestkompositionen benutzt, um Überhitzer, Öfen usw. zu isolieren. Von  $439^\circ$  aufwärts bestehen die Isoliermaterialien aus Kieselsäure u. Ton; sie dienen bei Hochöfen, Koksöfen, Gasretorten usw. als Isolierstoff. (Chem. Trade J. chem. Engr. 100. 145—46. 12/2. 1937.)

PLATZMANN.

**J. H. Weis** und **J. E. Boyd jr.**, *Karolinastein*. Die analyt. Zuss. der in Nord-Karolina vorkommenden Feldspate werden mitgeteilt, um die Möglichkeiten zu diskutieren, die sich hinsichtlich der Herst. eines Materials ergeben, das ähnlich zusammengesetzt ist wie engl. Cornwallisstein. (J. Amer. ceram. Soc. 20. 62—63. Febr. 1937. New York, United Feldspar Corp.)

PLATZMANN.

**M. F. Juknat**, *Methode zur Kontrolle der Verarbeitungseigenschaften von Tonen und Kaolinen nach dem areometrisch und pyknometrisch bestimmten spezifischen Gewicht*. Vf. zeigt, daß man mit Hilfe der D. das Verh. von Tonen u. Kaolinen während der Verarbeitung bestimmen kann u. gibt Beispiele mit verschied. Ausgangsstoffen. (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] 12. 18—23. Nov. 1936.) R. K. MÜLLER.

**R. Barta**, *Beitrag zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit keramischer Stoffe gegen Temperaturänderungen*. Es wird ein Verf. zur Prüfung der Beständigkeit keram. Stoffe bei plötzlicher Abkühlung beschrieben. Erörterung der Anwendungsmöglichkeiten. Der App. besteht aus einem Behälter, in dem die Probeplatten auf  $250$ — $300^\circ$  erhitzt werden u. aus einer mit Quecksilber gefüllten Wanne, in der das Abschrecken erfolgt. Die entstehenden Risse gelten als Kriterium der Beständigkeit. (Bull. Amer. ceram. Soc. 16. 5—7. Jan. 1937.)

PLATZMANN.

**Harold Heywood**, *Numerische Bestimmung der Teilchengröße und -form*. Die genaue Best. der Korngröße u. -abmessung ist bei Bau- u. Füllstoffen von großer Bedeutung. Die Abhandlung befaßt sich unter bes. Berücksichtigung des Straßenbaues mit der Beschreibung der Best. dieser Eigg., wobei das Problem auf Einzelteile unregelmäßiger Abmessung, aber auf das Mittel solcher von ungefähr gleicher Korngröße eingeschränkt wird. Der mittlere Durchmesser unregelmäßig dimensionierter Teilchen kann nach 2 Verff. bestimmt werden. Das eine fußt auf der Korngröße des projizierten

Bildes des Teilchens bei Plazierung in seiner beständigsten Position, während das andere auf dem Vol. des Teilchens basiert. Im ersten Falle wird die Dicke des Teilchens vernachlässigt u. ist daher besonders geeignet für feine Pulver, während das andere gerade auf diese schwer anwendbar ist. Das Verhältnis zwischen dem mittleren projizierten Durchmesser u. dem Teilchenvol. wird durch die Vol.-Konstante  $k$  (Vol. =  $k d^3$ ) bestimmt. Die Größen eines Teilchens werden durch folgende Verhältnisse bedingt: a) Flächenverhältnis =  $m$  = Breite/Stärke, b) Längsverhältnis =  $n$  = Länge/Breite. Die Abmessung eines Teilchens wird dagegen durch folgende Verhältnisse bestimmt: c) projiziertes Flächenverhältnis =  $\alpha$  = Projizierte Fläche/Breite  $\times$  Länge, d) Prismat. Verhältnis =  $p_r$  = Vol. des Teilchens/projizierte Fläche  $\times$  Stärke. Die Vol.-Konstante ist ein Faktor, der auf allen vorhergehenden Verhältnissen beruht u.  $k = \pi \sqrt{\pi p_r} / 8 m \sqrt{\alpha n}$  beträgt. Die Vol.-Konstante eines gleichdimensionierten Teilchens, für das Breite, Länge u. Stärke gleich groß sind u. für das die Verhältnisse  $m$  u.  $n = 1$  sind, wird dann durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht:  $k_e = \pi \sqrt{\pi p_r} / 8 \sqrt{\alpha}$ . Teilchen können in folgende Dimensionsgruppen unterteilt werden: 1. abgerundet, 2. halb winklig, 3. eckig. Es wurden mittlere Werte für die Dimensionskonstanten  $\alpha$ ,  $p_r$ ,  $k_e$  unter Berücksichtigung jeder Gruppe bestimmt. (Chem. and Ind. [London] 56. 149—54. 13/2. 1937.)

PLATZMANN.

**Siegfried Erbslöh**, Johannesburg (Rheingau), Deutschland, *Stark quellbare anorganische Stoffe* aus leicht quellbaren Bentoniten nach E. P. 447 710 durch Ersatz der im Ausgangsstoff austauschbar gebundenen Kationen durch entsprechende Kationen, die als Oxalate, Sulfate, Phosphate, Carbonate u. dgl. zugegeben werden. Der Zusatz dieser Stoffe erfolgt in trockenem feinverteiltem Zustand zu dem feuchten Ausgangsstoff. (E. P. 458 240 vom 1/7. 1936, ausg. 14/1. 1937. D. Prior. 26/10. 1935. Zus. zu E. P. 447 710; C. 1936. II. 2000.)

REICHELT.

**Gilbert A. Hoggatt**, Buffalo, übert. an: **Certain-Teed Products Corp.**, New York, N. Y., *Zementartige Masse*. Gips wird unter Zusatz von wasserlös. Alkalisalzen organ. aliphat. Säuren mit nicht mehr als 8 C-Atomen (z. B. Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure) calciniert. (A. P. 2 067 762 vom 25/3. 1932 bzw. 1/3. 1934, ausg. 12/1. 1937.)

REICHELT.

**Luigi Bolognesi**, Firenze, *Verwertung der Verbrennungsrückstände von Braunkohlen, Torf o. dgl. Stoffen*. Die Rückstände werden mit geeigneten Bindemitteln, wie Kalk, hydraul. Kalk, Zement, Ton o. dgl., vermischt. Aus diesen Massen lassen sich Kunststeine herstellen, welche leicht sind u. ein gutes Wärme- u. Schallisoliervermögen besitzen. (It. P. 330 373 vom 4/7. 1933.)

HOFFMANN.

**Norman Victor Sydney Knibbs**, Longfield, und **Alfred Petter Pehrson**, London, *Herstellung von Kunststeinen*. Eine Mischung aus Ton oder dgl. SiO<sub>2</sub>-haltigen Stoffen u. Ca(OH)<sub>2</sub> wird unter Zus. von W. mit geringen Mengen (etwa 4%) Gips vermischt, worauf die M. verformt u. mit W.-Dampf gehärtet wird. Durch den Gipszusatz wird die Festigkeit der Kunststeinmasse erhöht. Zur Herst. poröser Kunststeine kann der M. noch ein gasentwickelnder Stoff, z. B. Al-Pulver, zugesetzt werden. (E. PP. 455 039 vom 12/2. 1935, ausg. 12/11. 1936 u. 456 780 vom 13/4. 1935, ausg. 10/12. 1936.)

HOFFMANN.

**Abraham Buys**, Voorburg, Holland, *Herstellung von Leichtsteinen*. 54 (Liter) Holzspäne werden mit 5 einer 15%ig. wss. FeSO<sub>4</sub>-Lsg. gemischt. Der Mischung werden hierauf 2 Kalkmilch zugesetzt, welche 0,1 kg Ca(OH)<sub>2</sub> enthält. Die M. wird mit 8 kg Portlandzement vermennt u. verformt. (E. P. 455 571 vom 8/11. 1935, ausg. 19/11. 1936.)

HOFFMANN.

**Joseph Labra**, Long Island City, N. Y., V. St. A., *Masse zum Verkitten von Steinen u. zum Dichten von Rissen in Beton*, bestehend aus einer Mischung von 11 Gallonen W., 5 Unzen Na-Salicylat, 2½ Unzen Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 25 Pfd. Casein, 50 Unzen Hexamethylentetramin, 20 Unzen sulfoniertem Ricinusöl, 30 Unzen S, 20 Unzen ZnO, 10 Gallonen 60%ig. „Vultex“, 40 Pfd. Asbest u. 40 Unzen „Colloidal Micronex“. (A. P. 2 060 677 vom 3/9. 1935, ausg. 10/11. 1936.)

SARRE.

**Kaj Bramming**, Frederiksberg, Dänemark, und **Walter Henriksen**, Kopenhagen, *Herstellung von Isolationsmaterial aus Torf*. Durch Kochen mit Lsgg. von bas. wirkenden Salzen oder von Hydroxyden alkal. Radikale u. Metalle, die mit Huminsäuren in W. lösl. Verb. ergeben, wird das Rohmaterial in einen lösl. u. einen unlösl. Teil getrennt. Letzterer wird nach Entfernung der lösl. Bestandteile zu Blöcken, Platten

o. dgl. verpreßt, die nach dem Trocknen ein konstantes Vol. aufweisen u. wasserabstoßend sind. Als geeignetes Aufschlußmittel wird  $K_2CO_3$  angegeben. (Dän. P. 52 430 vom 8/4. 1935, ausg. 14/12. 1936.) DREWS.

**Émile Feuillette und Auguste Bottin**, Frankreich, *Isoliermasse*, bestehend aus geschnittenem Stroh u. einem Gemisch aus 100 l W., 60 l Wasserglas u. 6 kg  $CaCO_3$  oder  $BaSO_4$  als Bindemittel. (F. P. 806 741 vom 14/9. 1935, ausg. 23/12. 1936.) HOFFM.

**Bruno Mander, Ludwig Springer und F. H. Zschacke**, Die Veredlung des Hohl- und Flachglases. — Dresden: Verl. „Die Glashütte“. Lehrbuch d. Glastechnik. T. 2. M. 6.80.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingbekämpfung.

**János Csiky**, *Ergebnisse der Kunstdüngerversuche im Jahre 1936*. (Unter Mitwirkung von **László Telegdy-Kováts**.) Bodenunterss. u. Freilandverss. mit verschied. Kunstdüngern einzeln u. kombiniert zwecks Beurteilung des N-, P- u. K-Bedürfnisses; Kalkungsverss.; Kopf- u. Reihendüngerversuche. Reiches Tabellenmaterial im Original. (Mezőgazdasági-Kutatószok 9. 271—316. Nov./Dez. 1936. Budapest, Reichskammer f. Agrikultur. [Orig.: ung.; Ausz.: engl.] SAILER.

**A. A. Chalisew und M. W. Katalymow**, *Über Mikroelemente*. In einem Nährmedium, welches nur die Elemente N, P, S, K, Ca, Mg u. Fe enthält, hängt die Ernte von unfeststellbaren Beimengungen von Mikroelementen ab. Das stärkere Ansprechen von Senf auf  $NH_4$ -Salze als auf Nitrate hängt mit der Mobilisation der Mikroelemente durch die physiol. Acidität der  $NH_4$ -Salze zusammen. Viele Mangelerscheinungen lassen sich durch Bormangel erklären, manchmal auch durch Cu-Mangel. Cu- u. B-Mangel führt oftmals zu übermäßig starker N- u. Aschenbestandteilanhäufung. Wichtige Spurenelemente sind auch Mn, Zn, J u. F. Näheres im Original. (Rep. sci. Inst. Fertilizers Insectofungicides III. Int. Congr. Soil-Sci. Oxford 1935. 51—65.) GRIMME.

**Warren B. Mack und Eugene P. Brasher**, *Der Einfluß von Handelsdüngern, Kaliumjodid und Bodenacidität auf den Jodgehalt gewisser Pflanzen*. Es wurden keine Zusammenhänge zwischen dem Jodgeh. von Kartoffeln, Tomaten u. Süßmais u. der Art der Düngung, der Bodenacidität u. der Wachstumsintensität gefunden. Die benutzten Düngemittel waren Chilesalpeter, Superphosphat u. KCl. Eine Beigabe von 2,356 kg KJ je 1 acre = ca. 2 mg Jod je 1 kg Boden der Oberkrume erhöhte den Jodgeh. von grünen Bohnen u. Steckrüben, u. zwar mehr bei Beidüngung von  $Ca(OH)_2$  als in saurem oder neutralem Medium. (J. agric. Res. 53. 789—800. 15/11. 1936.) GR.

**Th. W. Turtschin**, *Die Rolle des Kaliums und des Phosphors bei der Ausnutzung des Nitrat- und Ammoniakstickstoffes durch Pflanzen*. Inhaltsgleich mit der C. 1936. II. 1561 referierten Arbeit. (Rep. sci. Inst. Fertilizers Insectofungicides III. Int. Congr. Soil-Sci. Oxford 1935. 33—49.) GRIMME.

**D. M. Golowkow**, *Einfluß der Stickstoff- und Kaliernährung auf die Intensität der Photosynthese bei Sonnenblumen*. Die Unterss. des W.-Verlustes der Pflanzen u. Blätter ergab, daß das geringste W.-Zurückhaltungsvermögen bei Kalihunger entwickelte Pflanzen zeigen. Der Faktor, welcher das W.-Zurückhaltungsvermögen bei Kalihunger verursacht, ist die Verminderung der Hydrophilie der Blattkoll. unter dem Einfl. des Kalimangels u. die Verminderung des osmot. Druckes der Plasmakoll. des Zellsaftes. Die Intensität der Photosynthese pro Einheit Blattoberfläche war bei  $\frac{1}{4}$  N-Dosis erheblich niedriger als bei den Kontrollpflanzen. Bei  $\frac{1}{9}$  K-Dosis war die Intensität der Photosynth. erniedrigt. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistscheskogo Semledelija] 5. Nr. 12. 44—60. Dez. 1936.) SCHÖNFELD.

**H. O. Askew und D. J. Stanton**, *Einfluß jährlicher Gaben von Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat auf den Ertrag einer phosphorgedüngten Wiese*. Die Verwendung von Volldünger ergab den höchsten Wiesenertrag, geringe  $K_2SO_4$ -Gaben führten zur Überwindung der durch  $(NH_4)_2SO_4$  u.  $P_2O_5$  erzeugten Schädigungen. Eine N-Gabe wirkte nur in Ggw. von  $P_2O_5$  u.  $K_2O$ -Gaben. (New Zealand J. Agric. 53. 219—22. 20/10. 1936. Nelson.) GRIMME.

**A. H. Lewis**, *Der Düngewert einiger konzentrierter Materialien, besonders von Harnstoff und Guanidin und deren Nitraten und Phosphaten*. Bericht über Topfverss. mit Gerste u. Senf auf sauren u. neutralen Böden unter Verwendung von  $NH_4$ -Salzen, Harnstoff, Guanidin (auch als Nitrat u. Phosphat), Phospham ( $PN_2H$ ) u. Phosphornitrid ( $P_2N_3$ ). Bei Gerste zeigten sich kaum Unterschiede in der Wrkg. von  $NH_3$ - u. Harnstoffsalzen, dagegen war bei Senf der Harnstoff entschieden überlegen. Guanidin-

salze waren  $\text{NH}_3$  u. Harnstoff unterlegen. Auf neutralen Böden wirkt es besser als auf sauren. Direkte Giftwrgg. wurden in keinem Falle beobachtet. Phospham u. Phosphornitrid zeigten nur geringen Düngerwert. Auf neutralem Boden ergaben Gerste u. Senf höhere Werte, wenn  $\text{P}_2\text{O}_5$  chem. am N gebunden gegeben wurde, als wenn es getrennt als Superphosphat angewendet wurde. (J. agric. Sci. 26. 509—26. Okt. 1936. Bracknell [Berks.]) GRIMME.

**G. Lüdecke**, *Einfluß der Düngung einschließlich Impfung und Wirkung der Spurenelemente auf Ertrag und Beschaffenheit der Sojabohne*. Sammelbericht. (Forschungsdienst 2. 558—68. 1936. Bernburg.) GROSZFELD.

**W. Kot**, *Stalldüngung als ein wichtiger Faktor der Ertragssteigerung unter den Verhältnissen des Kubandistrikts*. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 5. Nr. 12. 33—39. Dez. 1936.) SCHÖNFELD.

**J. P. Mamtschenkow und A. Je. Paschkowskaja**, *Anwendung von Gründünger unter Gemüsekulturen*. Nach der Anreicherung mit organ. N standen an erster Stelle Lupinen u. Erbsen. Die Kulturerträge waren hauptsächlich von der Zers.-Geschwindigkeit der organ. M. u. der N-Mineralisierung im Boden abhängig. Im Gegensatz zu Stalldünger wird die Wirksamkeit der Gründüngung auf K-Phosphatgrund sehr gesteigert. Als Gründünger zeigt Lupine keine Vorzüge gegenüber Erbsen. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 5. Nr. 12. 23—32. Dez. 1936.) SCHÖNFELD.

**Unto Vartiovaara**, *Die Zersetzung der organischen Substanz im Boden*. Nach einer zusammenfassenden Darst. hebt Vf. hervor, daß der hauptsächlich von lebenden Organismen verursachte Kreislauf des N im Boden sich durch Bodenanalysen nicht verfolgen läßt. Theoret. u. prakt. am wichtigsten sind die Prozesse, die sich der Bindung von atmosphär. N u. der Zers. der organ. Substanz anschließen; die eigentliche Nitrifikation u. Denitrifikation sind dabei vielleicht von geringerer Bedeutung als bisher angenommen. Die künftige Behandlung der für finn. Bodenunters. speziellen Probleme wird skizziert. (Maataloustieteellinen Aikakauskirja 8. 210—26. 1936. Helsinki, Stiftung für Chem. Forschung. [Orig.: finn.; Ausz.: engl.]) PURANEN.

**N. R. Dhar und S. K. Mukerji**, *Denitrifizierung im Sonnenlicht und ihre Verzögerung*. III. (II. vgl. C. 1936. I. 4969.) Feldvers. zeigten, daß die Nitrifikation von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  im Sonnenlicht schneller verläuft als bei Bedecken mit Brettern. Dabei beobachtet man jedoch in den besonnten Teilen stärkere N-Verluste. Letztere betragen 43,9% unbedeckt u. nur 8,2% bedeckt. Beigabe von Melasse verlangsamt die Nitrifikationsschnelligkeit u. verringert die N-Verluste, statt 43,9% ohne Melasse nur 17,9% mit Melasse. Beigabe von C-reichen Verb., z. B. Zucker, Cellulose, Fette etc. wirkt nicht nur denitrifikationshindernd, sondern auch N-ansammelnd im Boden. In wss. Lsgg. von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (14,5 g N je 1 l) wurde auch in der Dunkelheit eine Nitratzers. zu elementarem N u. W. zwischen 20 u. 44° beobachtet. Belichtung mit W-Licht begünstigt die Nitratzersetzung. (J. Indian chem. Soc. 13. 555—62. Sept. 1936. Allahabad [Indien].) GRIMME.

**Alfred T. Perkins und H. H. King**, *Basenaustausch in Böden*. Die mit verschied. Siebfraktionen von 3 Böden durchgeführten Unters. u. Verss. zeigten, daß der Geh. an  $\text{SiO}_2$  mit dem Feinheitsgrade abnimmt, während der Geh. an  $\text{R}_2\text{O}_3$ -Basen zunimmt. Dementsprechend sinkt auch das Verhältnis  $\text{R}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  mit dem Grade der Feinheit. Die feineren Bodenanteile haben gewichtsmäßig ein größeres Basenaustauschvermögen als die gröberen. Im allg. ist das Basenaustauschvermögen eines Bodens abhängig von seinen Gehh. an leichten Mineralbestandteilen. (Trans. Kansas Acad. Sci. 38. 163—70. Manhattan [Kans.].) GRIMME.

**N. Craig**, *Der Phosphatzustand von Mauritiusböden*. Mauritiusböden (mit Ausnahme der Grauböden) zeigen typ.  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Mangel, der am größten ist bei den sauren hochlaterit. Böden. Zur Best. der ausnutzbaren  $\text{P}_2\text{O}_5$  haben sich die Methoden von DYER u. TRUOG bewährt. Die genannten Lateritböden enthalten nur Spuren von Ca-Phosphat, die größte  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Menge ist an Sesquioxide gebunden. In mehr neutralen Böden ist jedoch ein Teil des bas. Fe-Phosphats ausnutzbar. (Emp. J. exp. Agric. 5. Nr. 17. 11—18. Jan. 1937.) GRIMME.

**W. M. Motkin**, *Über die Zusammensetzung des Humus von Podsolböden*. Der Humus aus dem Ackerbodenhorizont von Podsolkulturböden ist durch ein relativ enges C:N-Verhältnis (9—10), kleineren Geh. an Ä.-A.-Fraktion u. niedrigen, im Vgl. zu Hemicellulose, Geh. an Cellulose, sowie annähernd gleichen Geh. an Lignin u. Protein gekennzeichnet. Im Podsolbodenprofil wird vom Horizont  $A_p$  (Ackerboden) bis zu  $A_2$

u. B das Verhältnis C: N zu 5—6 verengert, während die Konz. der Ä.-A.-Fraktion u. der Proteingeh. zunimmt; die Lignin-, Hemicellulose- u. Cellulosegehh. nehmen dabei ab. Der Einfl. der mechan. Zus. des Bodens auf die Zus. des Humus ist gering u. kommt zum Ausdruck in einer etwas abgeschwächten Zers. der organ. Substanz in den tieferen Horizonten der Böden schwerer mechan. Zusammensetzung. Sumpfige Böden sind durch einen Humus mit breiterem C:N-Verhältnis, höheren Geh. an Ä.-Ä.-Fraktion, hohen Ligningeh. u. stark erniedrigten Proteingeh. gekennzeichnet. Die Zunahme des Kulturgrades des Podsolbodens ändert die Zus. des Humus u. bringt sie nahe der Humuszus. von Böden, welche mit Basen gesätt. sind. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 5. Nr. 12. 78—82. Dez. 1936.) SCHÖNF.

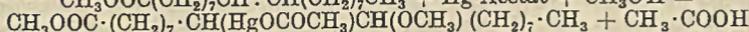
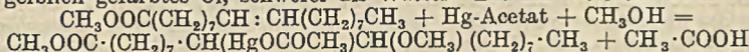
**H. S. Cunningham**, *Gelbes Quecksilberoxyd zur Behandlung von Saatkartoffeln in Long Island*. Gelbes HgO erwies sich als gutes Mittel zur Bekämpfung von *Rhizoctonia*, doch scheinen die Erträge etwas darunter zu leiden. (New York State agric. Exp. Stat. Bull. Nr. 668. 12 Seiten. 1936. Geneva [N. Y.]) GRIMME.

**A. Noll**, *Der Kartoffelschorf*. Zusammenfassende Besprechung. Bekämpfungsmaßnahmen. (Forschungsdienst 3. 26—34. 1/1. 1937. Landsberg [Warthe].) LUTHER.

**H. O. Askew, E. Chittenden und R. H. K. Thomson**, *Die Verwendung von Borax zur Bekämpfung des „Innenkorks“ bei Äpfeln*. I. *Der Einfluß einer Boraxobenaufdüngung auf den Borgehalt von Boden, Frucht und Blättern*. II. *Der Einfluß von Einspritzungen von Boraxlösungen in den Stamm auf den Borgehalt von Apfelbäumen*. III. *Einfluß von Boraxspritzungen auf den Borgehalt der Frucht und den Befall durch „Innenkork“ bei Äpfeln*. I. Eine Obenaufdüngung von Borax erhöht sehr schnell den Borgeh. des Bodens bis zu 18 Zoll Tiefe, so daß das Bor die Wurzelzone der Bäume erreicht. Der Borgeh. der Früchte nimmt mit zunehmendem Wachstum ab. Auf borgezügten Böden trat die Krankheit nicht auf. Die Boraxdüngung war ohne Einfl. auf Größe der Äpfel u. ihren Geh. an Trockensubstanz. Zur Verhütung der Krankheit genügen Gaben von  $\frac{1}{2}$ —1 lbs Borax je Baum = 50—100 lbs je 1 acre. — II. Einspritzungen von Boraxlsgg. in den Stamm erhöhen den Borgeh. von Früchten u. Blättern. Zur Verhütung der Krankheit genügt eine Gabe von 2,5 g Borax je Baum. — III. Die Bekämpfung der Krankheit gelang durch Spritzungen mit Boraxlsgg. mit oder ohne  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Es genügen 2 Spritzungen im November mit 0,25%ig. Lösungen. (New Zealand J. Sci. Technol. 18. 365—80. Sept. 1936. Wellington.) GRIMME.

**A. V. Hill und H. R. Angell**, *Federbrand (Blauschimmel) des Tabaks: Verhinderung seiner Entwicklung auf geimpften und infizierten Stecklingen durch Benzol*. (Vgl. C. 1937. I. 980.) Der Befall mit dem Schädling konnte durch Halten der Sämlinge in Bzl.-Dampf verhindert werden. Desgleichen konnten befallene Sämlinge, jedoch vor der Sporenbldg., geheilt werden, nach eingetretener Sporenbldg. verhindert Bzl.-Dampf die weitere Bldg. von Conidien. (Commonwealth Australia. Council sci. ind. Res. 9. 249—54. Nov. 1936.) GRIMME.

**A. W. Ralston, C. W. Christensen und George Josh**, *Anwendung von mercurierten Fetten zur Unkrautbekämpfung*. Zur Vernichtung des Unkrauts auf Rasenflächen eignen sich Hg-Verbb., erhalten durch Einw. von Hg-Acetat,  $\text{HgCl}_2$  u. a. Hg-Salzen auf Fettsäureester. Näher untersucht wurde die Wrkg. von *Methyl-9-acetoxymercuri-10-methoxystearat*, das wie folgt hergestellt wird: Zu 500 Teilen Methyloleat in 500 Teilen  $\text{CH}_3\text{OH}$  gibt man 543 Teile Hg-Acetat u. erhitzt das Gemisch bis zur Lsg. des Hg-Acetats (etwa 3 Stdn.). Das Gemisch wird mit W. verd., u. die ausgeschiedene untere Ölschicht wird bis zum Verschwinden der Hg-Rk. mit W. gewaschen. Die Verb. ist ein gelblich gefärbtes Öl, schwerer als Wasser. Die Rk. verläuft nach:



Die Verb. enthält 34,2% Hg gegen theoret. 33,8%. Auf gleiche Weise wurde *Äthyl-9-acetoxymercuri-10-äthoxystearat*, *Methyl-9-chlormercuri-10-methoxystearat* u. *Äthyl-9-chlormercuri-10-äthoxystearat* dargestellt. Eine Reihe solcher Verbb. wurden mit *Äthyllinoleat* bereitet. Die Verbb. sind schwere Öle. Geht man aus vom Triglycerid, so erhält man salbige Massen, lösl. in organ. Mitteln. Die Hg-Verbb. lösen sich in A., Petroleum usw. Für die Verss. zur Unkrautvernichtung wurde die zuerst genannte Verb. als Emulsion u. in Petroleumlsg. angewandt. Die Lsg. war wirksamer als die Emulsion. Sie vernichtete die Unkrautpflanzen samt Wurzeln, ohne das Gras nennenswert anzugreifen. (Oil and Soap 14. 5—7. Jan. 1937.) SCHÖNFELD.

**O. Butler**, *Herstellung von Bordeauxbrühe mit besonderer Berücksichtigung der Verwendung von Kalkhydrat des Handels*. Der verwendete Kalk soll mindestens 70%  $\text{CaO}$

enthalten u. zu 99% durch ein 100-Maschensieb gehen. Vorschriften zur Herst. gut-wirkender Brühen. (Agric. Exp. Stat. Univ. New Hampshire. Stat. Circular 49. 5 Seiten. 1936. Durham [N. H.].) GRIMME.

**D. F. Murphy** und **G. B. Vandenberg**, *Wirkungsgeschwindigkeit von Haushalts-spritzmitteln*. Bericht über Spritzverss. mit verschied. Konz. von „Lethane 384“ (eine 50 Vol.-%ig. Lsg. von  $\beta$ -Butoxy- $\beta$ -thiocyandiäthyläther) im Vgl. zu Pyrethrum u. Rotenon. Lethane 384 erhöht die Pyrethrum- u. Rotenonwrkg. beträchtlich. (Ind. Engng. Chem. 28. 1117—18. Sept. 1936. Bristol [Pa.].) GRIMME.

**J. Spann**, *Die Bekämpfung der Dasselplage mit chemischen Mitteln*. Zur Einzelbehandlung dienen fl. Mittel (Trikresollsg.), feste Stäbchen u. Salben, zur Ganzbehandlung NaCl-Lsg., Gase, derrishaltige Waschlsgg. u. a. Fernhaltung der Daffelfliegen mit chem. Mitteln war bisher erfolglos. (Forschungsdienst 2. 397—402. 1936. München.) GROSZFELD.

**Elliot B. Dewberry**, *Das Rattenproblem und die Herstellung von Futtermitteln*. Bericht über Rattenschäden u. Bekämpfung. Forderung gesetzlicher Regelung des Kampfes gegen den Schädling. (Food Manuf. 12. 28—31. Januar 1937.) GRIMME.

**Hans Westerhoff**, *Änderungen in der Methodik der Düngemitteluntersuchung*. Besprechung einiger der wichtigsten Verff. (mit Abänderungsvorschlägen) zur Best. von  $\text{NH}_3$ - u.  $\text{NO}_3$ -N, Gesamtprotein in Pflanzenteilen, K, Ca,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Mg sowie des W.-Geh. von Fl. oder festen Stoffen in einigen Minuten. (Forschungsdienst 3. 18—24. 1/1. 1937. Bonn.) LUTHER.

**Kurt C. Scheel**, *Die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln mit dem Pulfrichphotometer*. Vf. arbeitet nach dem Verf. von FISKE u. SUBBAROW (C. 1926. I. 2607) mit der Abänderung, daß als Red.-Mittel p-Methylaminophenolsulfat benutzt wurde. Es erwies sich als zweckmäßig, das Ammoniummolybdatreagens in 5%ig. 5-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. zu benutzen. Die Farbtiefe der sich ergebenden blauen Rk.-Lsg. ist aber zeitlich nicht konstant. Sie nimmt nach Vermischen der Reagenzien anfangs sehr rasch zu, u. steigt nach ca. 30 Min. ständig langsam weiter an. Vf. vermutet, daß der endliche Anstieg auf die Red. des überschüssigen Ammoniummolybdat zurückzuführen ist. Durch Anwendung eines Acetatpuffers konnte die Red. des Ammoniummolybdat verhindert werden. Es erwies sich als zweckmäßig, die Red. 10 Min. nach Vermischen der Reagenzien durch Zugabe des Acetatpuffers zu unterbrechen u. nach 1 Stde. die Extinktion der Rk.-Lsg. zu messen. Auf gleichmäßige Temp. ist bei der Durchführung der P-Best. zu achten. Zusätze von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO,  $\text{K}_2\text{O}$ , Ammoniak-N u. Citronensäure in solchen Mengen, wie sie bei der prakt. Düngemittelanalyse in Betracht kommen, störten nicht, wohl aber  $\text{SiO}_2$ -Zusätze. Die Störung durch die Kieselsäure läßt sich aber durch Zusätze von Citronensäure unterbinden. Für Lsgg. mit Gehh. von 0,5—5 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ /100 cem wurde die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes geprüft u. erwiesen. Als Filter wurde das S 72 gewählt. Für die prakt. Durchführung der P-Best. in Düngemitteln enthält die Originalarbeit ausführliche Angaben. Die mit dem Verf. erreichte Genauigkeit beträgt  $\pm 0,6\%$  absolut. In diese für ein colorimetr. Verf. große Genauigkeit geht nach Feststellung des Vf. der Photometermeßfehler mit  $\pm 0,3\%$  ein. (Z. analyt. Chem. 105. 256—69. 1936. Harburg, Guanowerke A.-G., Chem. Labor.) WINKLER.

**Kurt C. Scheel**, *Die Betriebskontrolle in der Superphosphatindustrie durch colorimetrische Analysen*. (Vgl. vorst. Ref.) (Ind. chimique 23. 885—88. Dez. 1936. Harburg, Guanowerke A.-G., Chem. Labor.) WINKLER.

**K. D. Jacob**, **L. F. Rader jr.** und **T. H. Tremearne**, *Faktoren, die die Bestimmung des ausnutzbaren Phosphors in Glühphosphat und anderen wasserunlöslichen Phosphaten beeinflussen*. Die Unterss. u. Verss. wurden angestellt mit in Ggw. von W.-Dampf geglühtem Rohphosphat, bas. Schlacken, Rhenianphosphat u. ähnlichen Produkten. Es ergab sich, daß die Citratlöslichkeit sehr durch die Ggw. von Filterpapier oder Faserasbest während der Ausschüttlung beeinflusst wird. Der ungünstige Einfl. verschwindet jedoch, wenn die Schüttlung ohne Unterbrechung stattfindet. Ähnliche Einflüsse, wenn auch nicht so groß, ließen sich bei der Ausschüttlung mit 2%ig. Citronensäurelsg. beobachten. Eine gewisse Erhöhung der Löslichkeit in Ggw. von Filterpapier usw. bei ununterbrochenem Schütteln führen Vf. auf das Verhindern von Zusammenbackungen des Phosphats durch die Fasern zurück. Die besten Löslichkeitswerte wurden erzielt mit Mahlungen zwischen 20 u. 200 Maschen (0,833—0,074 mm Korngröße). (J. Ass. off. agric. Chemists 29. 449—72. Aug. 1936. Washington [D. C.].) GRIMME.

**F. Terlikowski und S. Sozański**, *Bestimmung des Gesamtgehaltes der Pflanzen an Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium nach einer Auslaugemethode mit Salzsäure*. Die Gesamtbest. von Na, K, Ca u. Mg in Pflanzen ist durch Auslaugen der feingepulverten Pflanzenmasse mit n. HCl möglich. Das Auslaugeverf. lieferte im allg. etwas höhere Werte als das Verbrennungsverf., stimmte aber sonst mit diesem sehr gut überein. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 2. (47.) 252—54. 1937. Posen, Univ.) LUTHER.

**F. Alten und E. Knippenberg**, *Die Bestimmung von Nitriten in grünen Pflanzen und Pflanzenextrakten*. Prüfung des Verf. von JENDRASSIK u. FALCZIK-SZABO (C. 1933. II. 1724) zur Nitritbest. mit Atoxycocain u.  $\alpha$ -Naphthylamin u. Hinweis auf die unbedingt erforderliche Gleichheit der pH-Werte der Vgl.- u. Vers.-Lösung. Bei Anwendung dieses colorimetr. Verf. zur Best. von Nitriten in Pflanzenextrakten lagen colorimetr. Schwierigkeiten darin, daß die Eigenfarbe der Lsgg. stört, u. Atoxycocain u.  $\alpha$ -Naphthylamin mit den organ. Substanzen der Lsg. gefärbte Verb. eingehen können. Beseitigung: Die zu untersuchende Lsg. wird halbiert, in der einen Hälfte das Nitrit angefärbt, in der anderen zerstört u. zu diesem nitritfreien Teil der Vers.-Lsg. eine bekannte Nitritmenge zugesetzt. Diese Lsg. dient als Vgl.-Lösung. Durch vorsichtiges Fällen der Eiweißstoffe in den wss. Auszügen mit bas. Bleiacetat sowie durch Zugabe von NaCl u. 12-std. Stehenlassen im Kühlschrank wird die Nitritabsorption der Eiweißfällung so weit behoben, daß das Verf. zur Best. kleinster Nitritmengen in Pflanzenextrakten brauchbar wird. (Bodenkunde u. Pflanzenernährg. 2. (47.) 245—51. 1937. Berlin-Lichterfelde, Landw. Vers.-Stat. des Dtsch. Kalisynd.) LUTHER.

**A. G. Grady**, *Bemerkungen zur Peel-Grady-Probe*. (Prüfung von Haushaltsspritzmitteln). Genaue Beschreibung der Vers.-Anordnung u. App. (Soap 13. Nr. 1. 110—12. Jan. 1937.) GRIMME.

**C. D. V. Georgi und Gunn Lay Teik**, *Über die Zurichtung von Derriswurzeln für den Export und eine Methode zu ihrer Wertbestimmung*. Die frisch geernteten Wurzeln werden vor dem Trocknen sandfrei gewaschen u. dann nach Größe sortiert. Zur Wertbest. werden der W.-Geh. u. die Ausbeuten an Ä.-Extrakt u. Rotenon festgestellt. Zur Best. des Rotenongeh. empfehlen Vff. die Meth. von CAHN u. BOAM (C. 1935. II. 2270). Die Meth. gibt aber nur brauchbare Werte bei hohem Rotenongeh. des konz. Extraktes. Beträgt dieser weniger als 15%, so erhöht man ihn durch Rotenonzusatz auf ca. 30%. Näheres über den genauen Gang der Unters. u. über den Wert verschied. Derrisarten im Original. (Malayan agric. J. 24. 489—502. Okt. 1936.) GRIMME.

**H. D. Rogers und J. D. Calamari**, *Farbreaktion von Rotenon*. Vff. haben die Meth. von CAHN u. BOAM (vgl. C. 1937. I. 2242) einer eingehenden Nachprüfung unterzogen u. fordern genaue Festlegung der Konz. der verwendeten Reagentien. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 55. 788—89. 9/10. 1936. Washington [D. C.]) GRIMME.

**R. R. Le G. Worsley**, *Rotenon. 2. Bewertung von rotenonhaltigen Pflanzen*. (1. vgl. C. 1937. I. 1744.) 11 Pflanzenproben, bestehend aus *Derris elliptica* (von vier verschied. Typen), 2 *D. malaccensis*, 1 *D. polyantha* u. 2 *Mundulea suberosa*, wurden chem. u. biol. an Insekten (Weibchen von *Aphis tavaresi*, del Gun.) geprüft. Es konnte keine Beziehung ermittelt werden zwischen Toxizität u. Ä.-Extrakt oder Rotenongehalt. Wurden jedoch die „Dehydroverb.“ — bestimmt mittels einer auf der opt. Drehung beruhenden Meth. (1. Mitt.) — als Prozentzahlen des Ä.-Extraktes anstatt als Prozentzahlen des Gesamtpräp. berechnet —, so konnte eine direkte Beziehung ermittelt werden. Bei geeignetem Auftragen der Toxizität gegen Konz. der „Dehydroverb.“ im Ä.-Extrakt kann eine ideale Gerade erhalten werden, die Gleichung ist  $P = 5,176 + 2,63 (\bar{c} - 1,546)$ . Darin ist  $\bar{c} = \log S(R + D)/E$ , worin  $S =$  Konz. des Präp. in 100 cem Sprühmittel;  $R =$  Rotenon;  $D =$  andere Dehydroverb.;  $E =$  % Ä.-Extrakt. Der Wert von  $P$  für 0,1% Wurzelkonz. des Sprühmittels wird als „Toxizitätskoeff.“ oder  $C_T$ -Wert bezeichnet. Die Zahl, die sich aus der Division des Ä.-Extraktwertes einer Probe durch die Prozentzahl an „opt. Dehydroverb.“ ergibt, wurde „Toxizitätsverhältnis“ („toxicity ratio“) oder  $T_R$ -Wert genannt. Die  $T_R$ -Werte der einzelnen Proben waren direkt proportional den Gewichten, die von jeder zur Erreichung derselben Giftwrkg. erforderlich waren, d. h. der doppelte Betrag des  $T_R$ -Wertes brauchte doppelt soviel Wurzel zur selben Tödlichkeit. — Die Ergebnisse basieren jedoch nur auf Toxizitätsverss. an einem Insekt. (J. Soc. chem. Ind. 56. Trans. 15—23. Jan. 1937. Amani, Tanganyika Territory.) BEHRLE.

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, Holland, *Düngung*.  $NH_3$ -Gas wird in solchen Mengen in das zur Beregnung von Ländereien dienende fließende W. geleitet,

daß das Pflanzenwachstum nicht beeinträchtigt wird. Bei Verwendung von nicht saurem W. werden nicht mehr als 300 Teile NH<sub>3</sub> in 1000000 Teile W. eingeleitet, während bei Verwendung von saurem W. ein entsprechender Überschub an NH<sub>3</sub>-Gas zur Anwendung gelangt. Bei W., welches etwa 445 Teile Bicarbonat auf 1 000 000 Teile enthält, beträgt der Zusatz an NH<sub>3</sub>-Gas etwa 70 Teile NH<sub>3</sub> auf 1 000 000 Teile W. Man erreicht eine sehr feine Verteilung des NH<sub>3</sub> im Boden u. vermeidet eine Versauerung desselben. (Ind. P. 223 70 vom 18/11. 1935, ausg. 12/12. 1936.) KARST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Saatgutbeizmittel*, bestehend aus oder enthaltend ein Oxyphenylhydrazin (I) oder Derivv. oder Substitutionsprodd. des I, z. B. *1-oxy-3-chlorphenyl-4-hydrazinsulfonsaures Na*, *Aceton-p-oxyphenylhydrazon*, *Benzoyl-p-oxyphenylhydrazin*, *thymol-4-hydrazinsulfonsaures Na*, *2-oxydiphenylmethan-5-hydrazinsulfonsaures Na*, *p-oxyphenylhydrazinsulfonsaures K* oder *3-chlor-4-oxyphenylhydrazinsulfonsaures Na*, die sowohl zur Trocken-, als auch zur NaBeize verwendet werden können. (F. P. 805 545 vom 29/4. 1936, ausg. 21/11. 1936.) GRÄGER.

**Innis, Speiden & Co.**, übert. von: **Walter A. Bridgeman** und **J. Allington Bridgman**, Owego, N. Y., V. St. A., *Pflanzenbehandlungsmittel*, bestehend aus einer Emulsion eines Wachses, wie Carnauba-, Candelilla- oder Bienenwachs, Paraffin oder Ceresin (23,0<sup>o</sup>/o), in W. (71,2<sup>o</sup>/o) mit einem Emulgiermittel, wie Na- u. Triäthanolaminoleat (5,8<sup>o</sup>/o). In diese Emulsion werden die umzupflanzenden Pflanzen eingetaucht bzw. mit ihr bespritzt, so daß sich auf deren Oberfläche ein schnelltrocknender, nicht-klebender, filmartiger Überzug bildet. (A. P. 2 057 413 vom 20/4. 1934, ausg. 13/10. 1936.) GRÄGER.

**Giovanni Pasquinucci**, Loro Ciuffenna, Arezzo, Italien, *Pflanzenbehandlung*. Zur Erhöhung der landwirtschaftlichen Produktion wird der Blütenstaub der zu behandelnden Pflanzen unmittelbar mit Ozon entweder in ozonreicher Luft oder in einem solchen Luftstrom oder mittelbar mit O<sub>3</sub> durch Anwendung ultravioletter Strahlen behandelt. Der Blütenstaub wird hierbei auf Glas oder Glanzpapier ausgebreitet. Nach der Behandlung wird er auf die Blütenstempel der zu behandelnden Pflanzen aufgetragen. (It. P. 332 978 vom 23/2. 1935.) GRÄGER.

**Daniel Cronsjoe**, Schweden, *Insektenvertilgung*. Zur Vernichtung der Insekten u. ihrer Brut werden diese in ihren Schlupfwinkeln an Mauern, Wänden, Möbeln usw. hochfrequenten Strömen (2000, 15000, 50000 oder mehr V) bzw. elektr. Entladungen ausgesetzt, indem man mit einer geeigneten Elektrode, z. B. in Bürstenform, die von Ungeziefer befallenen Gegenstände bestreicht. Diese Maßnahme kann gleichzeitig mit der Reinigung durch Saugapp. oder mit der Ungezieferbekämpfung mittels fester, fl., gas- oder dampfförmiger Mittel vorgenommen werden. Neben den hochfrequenten elektr. Strömen sind auch hochfrequente Schallwellen verwendbar. Um die Wrkg. zu erhöhen, können in Spalten, Risse usw. Metallpulver, z. B. Al, oder leitfähige Salzlsgg. eingeführt werden. (F. P. 807 000 vom 2/6. 1936, ausg. 30/12. 1936.) GRÄGER.

**Piero Gallizio**, Turin, *Insekticides Düngemittel*. 15<sup>o</sup>/o K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 25<sup>o</sup>/o NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 25<sup>o</sup>/o Ammonphosphat, 15<sup>o</sup>/o KNO<sub>3</sub>, 12<sup>o</sup>/o Cu-Oxychlorid, 2<sup>o</sup>/o Kresole u. 6<sup>o</sup>/o koll. Stoffe werden innig vermischt. Das Gemisch wird in W. gelöst u. auf die Pflanzen, Samen oder Knollen verspritzt. (It. P. 323 366 vom 25/8. 1934.) KARST.

**California Spray-Chemical Corp.**, Berkeley, übert. von: **William Hunter Volck**, Watsonville, Cal., V. St. A., *Insekticide Spritzmittel*. Gegen Phenolphthalein neutral reagierenden Alkali-Fettsäure-Seifenlsgg., wie K-Oleatlsgg., mit einem Überschub an Fettsäure werden noch Casein u. Petroleumsulfonate zugesetzt. Diese Lsgg. dienen zur Emulgierung der wasserlöslichen Mittel, wie Kresol, Mineralöl, die zusammen mit Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, anorgan. F-Verbb., Pyrethrum, Derris oder Cubé verspritzt werden können. (A. P. 2 056 238 vom 3/2. 1934, ausg. 6/10. 1936.) GRÄGER.

**Derris Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Robert Wotherspoon**, East Orange, N. J., V. St. A., *Insekticide* aus den wirksamen Stoffen von Derris u. bzw. Pyrethrum, die wasserfrei in alkylierten Phenoläthern, wie Safrol, Anethol, Methylengenol oder Campheröl, gelöst sind. Dieser Lsg. kann noch eine wasserfreie Seife oder ein Petroleum-KW-stoff zugesetzt werden. (A. P. 2 058 200 vom 12/9. 1932, ausg. 20/10. 1936.) GRÄG.

**Guido Fasoli**, Mailand, *Insekticide*, bestehend aus verseiftem u. emulgierbar gemachtem Larvenöl (olio di crisalidi) (I), dem geruchsverbessernde u. a. insekticide Stoffe, wie Pyridin (II), Nicotin, Quassin, Pyrethrin oder Kresol, zugesetzt sein können. Z. B. 100 (Teile) I, 20 NaOH oder KOH, 5 II, 3 Kresole oder Phenole, 3 Türkischrotöl u. 5 Terpeneol, welches Gemisch in 1—2<sup>o</sup>/o ig. wss. Emulsion bei Pflanzen wie bei Tieren angewendet werden kann. (It. P. 331 507 vom 26/9. 1934.) GRÄGER.

**Soc. Anonima Prodotti Agricoli**, Mailand, *Insekticid*, mit einem Geh. an As u. Mg in koll. oder vollständiger Lösung. Zur Herst. wird z. B. Arsensäure mit Mg(OH)<sub>2</sub> in Ggw. von Triäthanolaminoleat in wss. Lsg. zur Rk. gebracht oder Mg<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> u. MgCO<sub>3</sub> werden in Ggw. von ricinsulfosaurem Na in W. emulgiert. (It. P. 326 948 vom 19/2. 1934.) GRÄGER.

**Alice von Michael**, Gantzkow, Mecklenburg, *Insektenbekämpfungsmittel*, bestehend aus feinvermahlenden Kieselsäuremineralien mit Absorptionsfähigkeit zur Bekämpfung schädlicher Käfer von der Gattung der nitidulidae (Rapsplanzkäfer) der curculionidae (Rüsselkäfer) u. der crysomelidae (Kartoffelkäfer). (Vgl. auch F. P. 785481; C. 1935. II. 3428.) (It. P. 331 348 vom 5/6. 1934.) GRÄGER.

**Giacomo Casetta**, San Vita, Montà d'Alba, Italien, *Flüssiges Reblausmittel*. Zur Herst. kocht man z. B. in 1000 l W. etwa 20 kg eines Gemisches von Wasserschierling (14 Teile), Platanenzweigen, -blättern u. -blüten (8 Teile) u. Ahornrinde (8 Teile). Die erhaltene Lsg. ist verwendbar gegen Reblaus. (It. P. 326 640 vom 3/6. 1933.) GRÄG.

**Giuseppino Guglielmo Camisola**, S. Damiano, Asti, Italien, *Herstellung eines Reblausmittels aus Pflanzenextrakten*. Man mischt Quassiaholz (20%), „Rubbia“ (7%), großen Schierling (7%) u. „Cinaprium“ (7%) u. kocht in W. (39%) auf. Die flüchtigen Bestandteile werden aufgefangen u. nach dem Erkalten der Lsg. wieder zugeführt. Als Düngemittel werden noch Pottasche (15%) u. Superphosphat (5%) zugesetzt u. verrührt. (It. P. 324 437 vom 8/11. 1933.) GRÄGER.

**Schering-Kahlbaum A.-G.**, Berlin, *Bekämpfung von Kornrüsselkäfer und ähnlichen schädlichen Insekten*. Das verwendete Mittel enthält chlorierte Thymol bzw. dessen Isomere. Geeignet sind Chlorierungsprodd. von isopropyliertem Rohkresol. — Beispiel: 5—10 (Teile) Chlor- oder Dichlorisothymol, 90—95 Petroleum oder Erdöldestillate u. etwa 10 Emulgator, wie Türkischrotöl, sulfoniertes Ricinusöl oder Schwefelsäureester von Fettalkoholen. (N. P. 57 451 vom 8/1. 1936, ausg. 4/1. 1937.) DREWS.

**Hans Haag**, Deutschland, *Ungeziefervertilgungsmittel*, bestehend aus einem Gemisch von Allylsenfö (2—4 Teile) u. einem unbrennbaren Stoff, wie CCl<sub>4</sub> (98—96 Teile), das gegebenenfalls einem Öl, bes. einem äther. Öl, wie Campheröl, zugesetzt werden kann. In Form eines Hautöles angewandt, schützt es gegen Insektenstiche. (F. P. 805 530 vom 28/4. 1936, ausg. 21/11. 1936. D. Prior. 14/10. 1935.) GRÄGER.

**Theodor Grethe**, Deutschland, *Mittel zur Bekämpfung von Nagetieren, besonders Ratten, aus Meerzwiebeln*. Um die wirksamen Inhaltsstoffe möglichst vollständig durch A.-Extraktion aus dem Rohstoff zu gewinnen, wird zerkleinerte Meerzwiebel im Luftstrom bei Über- oder Unterdruck u. bei einer 70° nicht übersteigenden Temp. bis zu einem Geh. von etwa 90% Trockenstoff getrocknet, vermahlen u. mit 75—80 Vol.-%ig. A. oder 80—90 Vol.-%ig. Methylalkohol in der Kälte ausgelaugt. Der erhaltene Auszug kann nach Neutralisation, z. B. mit CaCO<sub>3</sub>, bei mäßiger Temp.-Erhöhung eingedickt werden. (F. P. 807 294 vom 11/6. 1936, ausg. 8/1. 1937. D. Prior. 26/6. 1935.) GRÄGER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Mittel zur Vertilgung von Nagetieren*, wie Ratten, Mäusen oder Hamstern, bestehend aus Ködern, denen Halogen-derivv. mehrwertiger Alkohole zugesetzt sind, z. B. Monochlor- oder -bromhydrin des Glycerins, β-Chlor-β'-oxydiäthyläther, γ,γ'-Dichlor-β,β'-dioxydiäthyläther oder β-Chloräthyl-γ'-chlor-β'-oxypropyläther. (F. P. 805 557 vom 29/4. 1936, ausg. 24/11. 1936. D. Prior. 8/5. 1935.) GRÄGER.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**L. Sanderson**, *Metallurgische Entwicklung und der Bergbau*. (Canad. Min. J. 58. 5—7. Jan. 1937.) HOCHSTEIN.

**W. Petersen**, *Die Klärung und Entwässerung feinkörniger Aufbereitungserzeugnisse*. Durch Verwendung flockender, die Klärung der Aufbereitungstrüben beschleunigender Mittel, wird eine beträchtlich verbesserte Entwässerung solcher Schlämme erreicht. Bes. hydrophile Koll. (Kartoffelstärke u. Konnyakumehl) zeigten schon bei Verwendung einiger Gramm je cbm eine flockende u. die Entwässerung verbessernde Wirkung. Ein großer Überschuß dieser Mittel verschlechtert dagegen wieder die Entwässerung. (Metall u. Erz 34. 49—54. Febr. 1937.) GEISZLER.

**G. Povert**, *Gichtgasreinigung*. Staub- u. Feuchtigkeitsgehh. sowie Gas- u. Staubzus. u. Temp. von Gichtgas. Zusammenstellung der verschied. Gichtgasreinigungsverfahren. Erste grobe Staubabscheidung auf trockenem Wege in den Staubsäcken.

Besprechung des Prinzips, der Bauarten von Großanlagen, der Arbeitsweisen, der erreichbaren Reinigungsgrade u. des erforderlichen Energieverbrauches bei den verschied. Naß-, Trocken- u. elektrost. Gichtgasreinigungsanlagen. Vgl. der erreichbaren Reinigungswrkg. u. des Energiebedarfes der verschied. Verf. unter sich. (Métallurgie Construct. mécan. **69**. Nr. 3. 13—21. 6/2. 1937.) HOCHSTEIN.

**Thomas G. Foulkes**, *Martinofenbetrieb*. Allg. Angaben über Stahlherst. im Martinofen, bes. im bas. Martinofen. Zus. des Einsatzes, Schmelzen, Feinen, Desoxydation, Überwachung der Korngröße, sowie Herst. von Stählen verschied. Zus. für verschied. Verwendungszwecke. (Metal Progr. **30**. Nr. 5. 61—66. Nov. 1936.) HOCH.

**E. Paustenbach**, *Über die Herstellung von hochwertigem Schwarzkerntemperguß aus dem Kupolofen*. Gattierung, Kupolofenbauart u. Kupolofenbetrieb zur Herst. von Schwarzkerntemperguß mit 2,4—2,8% C, 0,9—1,3% Si, 0,25—0,5% Mn, 0,13 bis 0,2% S u. bis 0,1% P. Warmbehandlung zum Tempern des Schwarzkerntempergusses in Tunnelöfen u. zwar 22 Std. bei 930°. Um hohe Dehnungswerte zu erhalten, soll die Abkühlung von 800 auf 650° langsam, z. B. in 60 Std. verlaufen. Bei mit Ferngas geheiztem Ofen entfällt für die Temperbehandlung auf 100 kg Temperguß ca. 30 cbm Gas u. bei einem mit Generatorgas beheizten Ofen ca. 20—22 kg Kohle. Für die vollkommene Ausscheidung von Temperkohle u. Ferrit ist eine genaue Einhaltung einer aufgestellten Temp.-Zeitkurve erforderlich. (Gießereipraxis **58**. 68—69. 14/2. 1937.) HOCHSTEIN.

**E. Maurer und W. Bischof**, *Die Verteilung des Schwefels zwischen Metall und Schlacke im basischen und sauren Herstellungsverfahren*. (J. Iron Steel Inst. **133**. Proc. 183—99. 1936. — C. **1936**. II. 3719 u. 1937. I. 990.) HOCHSTEIN.

**R. J. Cowan**, *Bemerkungen über die kontinuierliche Gaszementation*. Unters. über die Wrkg. des Gasflusses auf den Ausfall einer im kontinuierlichen Verf. durchgeführten Gaszementation. Unters. über den Einfl. von Propan u. Butan auf die C-Abscheidung. Auf Grund der Unters. ist der Gasfluß für jede Zementationsanlage von großer Wichtigkeit, wobei das Gas nicht vollständig getrocknet zu sein braucht. Ein Förderband aus einem hitzebeständigen Stahl mit 35% Ni u. 15% Cr beeinflusst die Zementation, wobei nach mehrmaligem Durchgang u. nach vollständiger Aufkohlung diese Beeinflussung verringert wird. Die Anwesenheit von Zunder auf dem zu zementierenden Gegenstand beschleunigt die Aufkohlung. (Heat Treat. Forg. **22**. 575—79. Nov. 1936.) HOCHSTEIN.

**Charles R. Austin**, *Warmbehandlung von Stahl*. Zusammenfassender Überblick über die Verbesserungen bei der Warmbehandlung von Stahl u. Eisen, die sich sowohl auf den gesamten Querschnitt, als auch nur auf die Oberfläche des Werkstoffes beziehen, hinsichtlich Schnelligkeit, Genauigkeit sowie Anwendungsbereich. Es werden bes. erörtert die Korngrößenüberwachung des Stahles, das Blankglühen, die Alterungswarmbehandlung sowie die Zementier-, Cyanier- u. Nitrier-Oberflächenbehandlung, ferner das Oberflächenhärteverf. u. Oberflächenkorrosionsschutzverf., wie Calorisieren u. Oberflächenanreicherungen mit Be u. Ti auf dem Wege der Diffusion. (Iron Age **139**. Nr. 1. 533—44. 7/1. 1937.) HOCHSTEIN.

**A. A. Robertson**, *Warmbehandlung von dünnen Stahlgegenständen*. Vermeidung von Härtefehlern beim Härten von dünnen Stahlgegenständen, wie Werkzeuge, Automobilgetriebe durch entsprechende Werkstoffauswahl, durch die Form des Werkstückes, durch geeignete Öfen, deren Beschickung u. Temp.-Überwachung, durch Innehaltung der krit. Abkühlungsgeschwindigkeit beim Abschrecken u. durch zweckmäßige Anlaßbehandlung. (Commonwealth Engr. **24**. 107—09. 1/10. 1936.) HOCHST.

**J. C. W. Humfrey**, *Die Warmbehandlung von Stahlschienen*. II. (Heat Treat. Forg. **22**. 346—48. Juli 1936. — C. **1936**. II. 167.) HOCHSTEIN.

**A. Appenrodt**, *Die Dämpfungsfähigkeit von Kurbelwellenstählen im kalten und warmen Zustand bei Anlieferung und im Dauerbetrieb*. Bearbeitung u. Zus. der untersuchten Werkstoffe, Vers.-Einrichtungen u. Durchführung der Verss., Best. der Dämpfung. Abhängigkeit der Fließgrenze eines Werkstoffes von der Vorbeanspruchung u. meistens auch noch bei Erhöhung der Stabtemperatur. Bei den untersuchten Werkstoffen war die Fließgrenze infolge von Wechselbeanspruchung oder Temp.-Erhöhung zurückgegangen. Die Abnahme des Schubelastizitätsmoduls beträgt bei einer Temp.-Erhöhung des Stabes von 20 auf 120° ca. 2,5%. Die Dämpfung ist von der absol. Anzahl der Lastwechsel u. von der Stabtemp. abhängig, wobei die Temp.-Abhängigkeit bei den einzelnen Werkstoffen verschied. ist. Die Schwingungsfestigkeiten der gleichen Stahlsorte bes. bei harten Stäben streuen bei den an nur je 2 Probestäben er-

mittelten Werten erheblich. Die Dämpfungswerte sind Mittelwerte über den gesamten Probestab. Sie hängen deshalb auch nicht wie die Schwingungsfestigkeitswerte von den Zufälligkeiten einer ausgezeichneten Stelle ab. Die Dämpfungsfähigkeit geht bei handelsüblichen Kurbelwellenstählen nicht mit der Zeit auf stetig kleinere Werte herunter. Die älteren Unters.-Ergebnisse von THUM u. MATTHAES wurden somit nicht bestätigt, dagegen Übereinstimmung der vorliegenden Ergebnisse mit den Unters. von BACON, der der Werkstoffdämpfung für die Auswahl von Kurbelwellenstählen große Bedeutung beimißt. Die Werkstoffdämpfung ist somit bei der Auswahl der Kurbelwellenstähle zu berücksichtigen, da sie keine vorübergehende, sondern eine bleibende Eig. ist, von der die Haltbarkeit der Kurbelwelle im Dauerbetrieb stark abhängt. Die Dämpfung nimmt bei Kurbelwellenstählen mit der Zeit zu. Hierbei erscheint es wesentlich, daß die Dämpfungsfähigkeit infolge der Wechselbeanspruchungen allmählich einem Endwert im Beharrungszustand zustrebt, der von Null wesentlich verschieden ist. (Mitt. Wöhler-Inst. Braunschweig Heft 24. 1—96. 1935.) HOCHST.

**H. Sonnemann**, *Die Schwingungsfestigkeit und Dämpfungsfähigkeit von handelsüblichen Stählen und Kupfer und ihre Beeinflussung durch Kaltnetzung*. In Ergänzung der Unters.-Arbeiten von APPENRODT (vgl. vorst. Ref.) wurden handelsübliche Eisensorten auf ihre Dämpfungsfähigkeit im kalten u. warmen Zustand, bei Anlieferung u. im Dauerbetrieb untersucht. Hierbei blieb die Werkstoffdämpfung nach den bei den Verss. festgelegten Höchstlastwechselzahlen erhalten. Beschreibung der Prüfmaschinen u. des Ausschwingungsverfahrens. Best. der Schwingungsfestigkeit u. Dämpfungsfähigkeit von vollen u. genieteten Stäben aus Armcoeisen, St 37·12 u. Cu. Beschreibung der hierbei benutzten Prüfvorrichtung. Der Vf. stellt hierbei fest, daß Dauerbrüche u. Dauerbruchansätze bei genieteten Stäben von durch Reiboxydation geschwärzten Scheuerstellen auf den Innen- u. Außenseiten der genieteten Blechstreifen ausgehen, wodurch ihre Schwingungsfestigkeit wesentlich herabgesetzt wird. Dauerbrüche gehen demnach nicht unmittelbar vom Nietlochrand, sondern von einer durch Scheuerwrkg. ausgezeichneten Stelle aus. Unters. von Dauerbruch- u. Dauerbruchansätzen. Durch Anlaufverss. wurde die mittlere Dämpfung bestimmt, aus der bei Biegungsbeanspruchung noch die verhältnismäßige mittlere Dämpfung errechnet wurde. Aufzeichnung der Dämpfungswerte als Funktion der Randformänderung. (Mitt. Wöhler-Inst. Braunschweig Heft 28. 7—85. 1936.) HOCHSTEIN.

**Richard Mäländer** und **Wilhelm Ruttman**, *Einfluß von Vorwärm- und Vorlastzeit auf das Ergebnis des Dauerstandversuches*. Dauerstandverss. mit unlegierten (0,11—0,41% C) u. Mo-, Cr-Mo-, Cr-Ni-Mo-, Cr-Mo-V- u. Cr-Ni-W-Stählen bei verschied. Tempp. sowie Vorwärm- u. Vorlastzeiten bestätigten, daß durch Verlängerung der Vorwärm- u. Vorlastzeit die Dehngeschwindigkeit herabgesetzt u. demzufolge die ermittelte Dauerstandfestigkeit erhöht wird. Die Herabsetzung der Dehngeschwindigkeit ist nicht durch eine Vorverfestigung infolge Verformung zu erklären, vor allem nicht bei Dauerstandverss. mit den geringen u. kurzzeitigen Vorbelastungen nach den Richtlinien des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Für den flacheren Zeit-Dehnungsverlauf bei längerer Vorwärm- u. Vorlastzeit spielt die Einw. der bei den Dauerstandverss. verwendeten Salpeterbäder eine nicht zu vernachlässigende Rolle, bes. bei unlegierten Stählen u. bei 500° Vers.-Temp. (s. nachst. Ref.). Bei den Stählen mit > 1% Legierungselementen wich die mit dem Luftofen ermittelte Dauerstandfestigkeit bei 500° in einem Falle um 6%, hingegen bei den unlegierten u. den schwachlegierten Stählen um -40% bis +80% von den bei Verss. im Salzbad gefundenen Werten ab. Die Unterschiede zwischen den nach dem alten u. dem neuen Verf. im Salzbad ermittelten Dauerstandfestigkeitswerten betragen bei den mit > 1% legierten Stählen -2 bis +10%, bei den unlegierten u. den schwachlegierten Stählen hingegen +2 bis +43%. Abgesehen von dem Molybdänstahlguß bei 500° sowie einigen weiteren höherlegierten Stählen bei 500° bzw. 550° wurde in den Salpeterbädern bei den unlegierten u. den schwachlegierten Stählen gleichlaufend mit der Erhöhung der Dauerstandfestigkeit durch Verlängerung der Vorwärm- bzw. Vorlastzeit meist eine Versprödung u. Aufstückung festgestellt. (Arch. Eisenhüttenwes. 10. 359—68. Febr. 1937. Essen; Bericht Nr. 366 des Werkstoffausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) FRANKE.

**Walter Schneider** und **Karl Linden**, *Einfluß der Salzschnmelze beim Dauerstandversuch*. Es wurden Verss. über den Einfl. der Salzschnmelze auf die Festigkeitseigg. der Stähle u. den Dehnverlauf beim Dauerstandvers. durchgeführt, wobei die Ursache für die großen Streuungen, die bei der Best. der Dauerstandfestigkeit in Salzbadöfen

aufzutreten, geklärt werden konnte. Es wurde festgestellt, daß nach Beendigung des Dauerstandsvers. bei bestimmten Temp. u. Stählen eine Versprödung des Werkstoffes eintritt. Diese auftretende Versprödung wird durch Aufsticken im Salzbad während des Vers. verursacht. Die Verstickung wirkt sich in starkem Maße auf den Verlauf der Zeit-Dehnungskurven u. somit auf die gemessene Dehngeschwindigkeit u. bleibende Dehnung aus. Infolge der Verstickung tritt eine feinverteilte Ausscheidung von Nitriden ein, die eine scheinbare Erhöhung der Dauerstandfestigkeit herbeiführt. Bei etwas stärker legierten Stählen wurde bei 500 u. 550° eine interkristalline Korrosion beobachtet, die im Gegensatz zur Verstickung eine scheinbare Erniedrigung der Dauerstandfestigkeit ergibt. Bei mittel- u. hochlegierten Chromstählen konnte kein Einfl. festgestellt werden. (Arch. Eisenhüttenwes. 10. 353—58. Febr. 1937. Huckingen. Forschungsinst. der Mannesmannröhren-Werke, A.-G.; Bericht Nr. 365 des Werkstoff-ausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) **FRANKE.**

**Anson Hayes und R. S. Burns**, *Das Kaltwalzen von weichen Stahlblechen und Streifen*. Entw.-Geschichte des Kaltwalzens. Rechner. Ermittlung der Fließvorgänge im Walzspalt. Unters. über den Einfl. der Kaltverformung auf das Gefüge u. Eig. im kaltgewalzten Zustand u. nach einem Kistenglühen. Röntgenograph. Unters. von kaltverformten sowie von rekristallisierten Stahlblechen. Abhängigkeit der Festigkeitseigg. u. der Härte vom Kaltwalzgrad sowie Einfl. des Walzendurchmessers auf die Verfestigung. Ausführung u. Auswrkg. des Richtens von Blechen. (Iron Steel Engr. 13. Nr. 12. 39—50. Blast Furnace Steel Plant 24. 984—88. 1008. 1075—78. 1110. Dez. 1936.) **HOCHSTEIN.**

**S. F. Dorey**, *Sonderstähle für Dieselmotoren*. Zus., Warmbehandlung, Festigkeitseigg. u. Auswahl legierter Sonderstähle für Kolbenstangen, Kolben, Zylinderköpfe, Zylinderfutter, Ventile, Laubbüchsen, Brennstoffpumpen, Kreuzköpfe u. Nocken in Dieselmotorschiffen. (Heat Treat. Forg. 22. 567—72. 622—25. Dez. 1936.) **HOCHSTEIN.**

**R. G. Griffin**, *Nichtrostender Stahl für Automobil- und Flugzeugbauteile*. Zus. u. Warmbehandlung verschied., an sich bekannter martensit. u. austenit. nichtrostender Cr-Ni-Stähle, die auf Grund ihrer erreichbaren mechan. Eig. für Rohre, Bleche u. Drähte beim Bau von Automobilen u. Flugzeugen Verwendung finden. Vgl. der Festigkeitseigg. verschied. nichtrostender Stähle untereinander, sowie mit denen von Al-Legierungen. Vgl. der Wärmeausdehnung nichtrostender Stähle mit der von Cu. Schweißbarkeit nichtrostender Stähle in der H<sub>2</sub>- u. Acetylenflamme, sowie durch elektr. Widerstandsschweißung. (Commonwealth Engr. 24. 67—71. 101—06. 1/10. 1936.) **HOCHSTEIN.**

**L. W. Vollmer und Blaine B. Wescott**, *Beitrag über neue Eisenlegierungen für die Ölindustrie*. Mechan. u. chem. Eig. von Mn-, Ni-Mo-, Cr-Ni- u. Cr-Ni-Mo-Stählen bei ihrer Verwendung als Baustoff für Ölrohre, Ölpumpen u. dgl. Es werden empfohlen Stähle mit 0,3—0,4% C, 1,25—1,75% Mn oder mit 0,05—0,2% C, 3,5—1,75% Ni u. 0,25% Mo. Für gegen den Angriff von H<sub>2</sub>S beständige Stähle kommen zur Verwendung ein Gußstahl mit 0,3% C, 1,25% Ni u. 0,6% Cr, ferner der austenit. CrNi-Stahl u. ein Stahl mit 4—6% Cr mit 0,5% Mo oder 1% W sowie mit oder ohne Zusatz von 1% Al. (Ind. Engng. Chem. 28. 1379—80. Dez. 1936.) **HOCHSTEIN.**

**W. B. Keelor**, *Das Auskleiden von Behältern mit rostfreiem Stahlblech*. Vf. beschreibt das Auskleiden von genieteten Behältern für Seifenherst. u. dgl. mit plattiertem Blech, wobei bes. auf eine völlige Fugenlosigkeit geachtet werden muß. Das Auskleideblech besteht aus gewöhnlichem Stahlblech mit einer Plattierung aus rostfreiem Stahl von einem Fünftel der Gesamtblechdicke. Das Schweißen geschieht mittels Lichtbogen bei 50—300 Amp. u. umhüllten Elektroden von 3 mm. Bei senkrechten Nähten wird die Anwendung eines möglichst kurzen Lichtbogens empfohlen. (Weld. Engr. 22. 21—22. Jan. 1937. Ingersoll Steel and Disc Division, Borg-Warner Corp.) **FRANKE.**

**Curtis C. Snyder**, *Rostfreie Stähle für Abwasseranlagen*. Überblick über die Verwendung von 18—8-Stählen bzw. mit 3% Mo sowie von 14 u. 18% ig. Cr-Stählen für Abwasseranlagen. (Munic. Sanitat. 8. 134—35. Febr. 1937. Republic Steel Corp.) **FRANKE.**

**W. J. Priestley**, *Chrom und seine Legierungen*. Mechan. u. chem. Eig. sowie Verwendungsgebiet von Chromstählen mit unter 3,5% Cr, mit 3,5—9% Cr, mit 10 bis 16% Cr, mit 16—20% Cr, mit über 20% Cr, sowie von austenit. Cr-Ni-Stählen mit bis 2,5% Cr u. 12% Ni. (Ind. Engng. Chem. 28. 1381—86. Dez. 1936.) **HOCHSTEIN.**

—, *Neue Anwendungsgebiete für Nickel*. Zusammenstellung der durch Legierung von Gußeisen u. Stahl mit Ni erreichbaren mechan. Festigkeits-, Korrosionsbeständig-

keits- sowie Abnutzungseigenschaften. Erörterung neuer Anwendungsgebiete für mit Ni legierte Gußeisen- bzw. Stahlwerkstoffe im Maschinenbau u. bei der Herst. von Werkzeugen aller Art. (Mech. Wld. Engng. Rec. 101. 81—82. 22/1. 1937.) HOCHST.

**Carl Frederick Floe**, *Gewinnung von Kupfer aus gerösteten Konzentraten durch Sulfatisieren mit Schwefelsäure und Auslaugen der Sulfate mit Wasser*. Ein Flotationskonzentrat mit 31,87% Cu, 24,99% Fe, 25,90% S, 10,00% Gangart, 10 g Au u. 60 g Ag je t wurden bei einer Temp. unter 650° abgeröstet. Mehrere Proben des Röstgutes wurden mit W. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Menge: 15—35% Überschuß zum vorhandenen Cu) zu einer steifen Paste angerührt, die bei verschied. Tempp. erhitzt wurde. Der vom Auslaugen des sulfatisierten Gutes mit W. verbleibende Rückstand wurde cyanidiert. Es zeigte sich, daß bei der beschriebenen Behandlung weit höhere Cu-Ausbringen erhalten wurden als beim bloßen Auslaugen des Gutes mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cu-Ferrite konnten durch Erhitzen des sulfatisierten Gutes auf Temp. über die Zers.-Temp. der Fe-Sulfate (500 bis 625°) zers. werden. Bei der Laugung dieser Proben gingen nur 6—10% des Fe in Lsg., die bei der Elektrolyse der Lauge keine Schwierigkeiten bereiteten. Die Edelmetalle ließen sich leicht durch Cyanidierung des Gutes gewinnen. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Techn. Publ. No. 768. 14 Seiten. 1937.) GEISZLER.

**T. E. Norman**, *Autogenes Schmelzen von Kupferkonzentraten mit sauerstoffangereicherter Luft*. Es wird das „autogene Schmelzen“ von Cu-Konzentraten, ein kombinierter Röst- u. Schmelzprozeß, wobei das Konzentrat mit an O<sub>2</sub> angereicherter Luft verbrannt wird u. sich auf dem Herd der Verbrennungskammern niederschlägt u. als fl. Stein u. Schlacke schm., ausführlich beschrieben u. die diesbezüglichen Stoff- u. Wärmebilanzen aufgestellt. (Engng. Min. J. 137. 499—503. 562—67. Nov. 1936. Toronto, Canada.) FRANKE.

—, *Anlagen zur Herstellung von Elektrolytkupfer*. Allg. Hinweise auf Anlage u. Betrieb von Kupferelektrolysen. Aus nationalpolit. Gründen werden neuerdings auch Anlagen mit einer Tagesleistung erstellt, die unterhalb der Grenze der wirtschaftlichen liegt. Anlagekosten für solche Betriebe werden mitgeteilt. (Chemiker-Ztg. 61. 57—58. 13/1. 1937.) GEISZLER.

**A. Chaplet**, *Schleifen und Polieren von Gegenständen aus Kupfer oder seinen Legierungen*. Ausführliche Hinweise auf Schleif- u. Poliermittel, Poliermaschinen u. Werkzeuge zum Polieren sowie Hilfsmittel beim Polieren (Polierpasten u. -fette). (Cuivre et Laiton 9. 555—61. 10. 31—38. 30/12. 1936.) GEISZLER.

**P. M. Mueller**, *Ziehen von Kupferdrähten*. Für eine Anzahl von Cu-Drähten mit verschied. Durchmesser wird der Kraftbedarf bei wechselnden Reckgraden mitgeteilt. (Metal Ind. [London] 49. 437—38. 1936.) GEISZLER.

**Otto Emicke und Karl-Heinz Lucas**, *Der Formänderungswiderstand von Kupfer beim Warmwalzen*. An dem Beispiel der Warmwalzung von Cu wird ein mit neuartigen Meßgeräten durchgeführtes Verf. gezeigt, den Formänderungswiderstand so genau zu ermitteln, daß es für die zuverlässige Berechnung aller beanspruchten Maschinenteile zugrundegelegt werden kann. (Z. Metallkunde 29. 10—16. Jan. 1937. Freiberg [Sa.], Bergakademie.) GEISZLER.

**E. Lay**, *Etwas über Lagerbronzen*. Eigg. u. Verwendbarkeit von Zwei- u. Mehrstoff-Bleibronzen (über 15% Pb). Um Sn einzusparen, werden heute meist zinnärmere Bronzen benutzt, denen durch bes. Behandlung (Schleuderguß, mechan. Verformung) die Eigg. der zinnreicheren Legierungen verliehen sind. Beispiele: Rg 5-Schleuderguß, der mit der Bronze GB 14 gleichwertig ist, gezogene Phosphorbronzen. Hinweise auf aushärtbare Cu-Legierungen (Kuprodrur), Cu-Zn-Legierungen u. Mehrstoff-Aluminiumbronzen. (Techn. Zbl. prakt. Metallbearbg. 46. 833—37. Dez. 1936. Heddernheim.) GEISZLER.

**John N. Kenyon**, *Einfluß von Bleizusätzen auf die Dauerfestigkeit von Legierungen auf Zinnbasis*. Aus Vgl.-Verss. an Legierungen mit 80% Sn, 15% Sb, 5% Cu u. 76,8% Sn, 14,4% Sb, 4,8% Cu u. 4% Pb ergibt sich, daß das Pb, wenn nicht Schwindungshohlräume im Gußstück vorhanden sind, nur geringen Einfl. auf die Dauerfestigkeit hat. Die Ansicht über die ungünstige Wrkg. des Pb auf die Sprödigkeit der Legierungen wird daher nicht bestätigt. (Metal Ind. [New York] 34. 431—32. Nov. 1936. Columbia Univ., New York.) GEISZLER.

**Robt. C. Stanley**, *Neue Fortschritte der Nickelindustrie im Jahre 1936*. (Vgl. C. 1937. I. 2443.) (Engng. Contract Rec. 50. 5—6. 6/1. 1937.) GOLDBACH.

**I. H. Thomas und R. M. Davies**, *Der spezifische Widerstand und die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Nickel und einiger seiner Legierungen in*

geglühtem und nicht geglühtem Zustande. Zur Unters. gelangten Ni (99,2%), Monelmetall, eine Fe-Ni-Legierung mit 48% Ni, Cu-Ni mit 44% Ni (Ferry), 20/80 Cr-Ni (Brightray), 20/15/65 Fe-Cr-Ni (Glowray), eine Fe-Ni-Legierung mit 4% Cr, 34% Ni (Dullray) u. Neusilber. Bei Ni, Neusilber, Brightray, Glowray u. Dullray ist der Widerstand der geglühten Proben größer als der der ungeglühten. Das Umgekehrte ist der Fall bei Fe-Ni mit 48% Ni, Ferry u. Monelmetall. Bei allen Legierungen mit Ausnahme der Cu-Ni-Legierung mit 44% Ni ist der Temp.-Beiwert (bei Raumtemp.) positiv. Ni, Duralloy, Fe-Ni mit 48% Ni u. Monelmetall weisen im geglühten Zustand einen größeren Temp.-Beiwert auf als im ungeglühten, während er bei Neusilber, Brightalloy, Glowray u. Ferry kleiner ist. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temp. wird durch Kurven gezeigt, bei denen das Verhältnis  $R_t : R_{20}$  aufgetragen ist. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 22. 681—717. Okt. 1936. Aberystwyth, Univ. College of Wales.) GEISZLER.

**O. W. Boston** und **W. W. Gilbert**, *Spanabhebende Bearbeitung von Monelmetall*. Der Einfl. der Hauptschnitt- u. Freifläche u. der Schnittgeschwindigkeit auf die Lebensdauer der Schnelldrehstahlwerkzeuge wird untersucht. Ferner wird die Brauchbarkeit von verschied. Schmierfl. für das Drehen u. ihr Einfl. bei verschied. Schneidformen, auf Vorschub, Schnitttiefe u. -druck festgestellt. Die höchste Lebensdauer wurde bei einer Emulsion aus 1 Teil Öl u. 15 Teilen W. erreicht. Größere Verdünnung (1 : 50) hatte geringere Lebensdauer zur Folge. (Trans. Amer. Soc. mech. Engr. 58. 685—89. Nov. 1936. Ann Arbor, Mich.) GEISZLER.

**W. P. Pawlow**, *Metallische Pulver und Puder*. Kurze Besprechung der Anwendung u. der Herst. von Al-Pulver. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 11. 57—60. 1936.) V. FÜNER.

—, *Bearbeitung des Aluminiums und der Leichtmetallegerungen*. Überblick über Zuss. u. Eigg. der wichtigsten Al-Legierungen. Eigenheiten der Al-Legierungen im Vgl. zum Messing, Cu u. Fe. Berücksichtigung der Verschiedenheiten der einzelnen Al-Legierungen beim Gießen, bei der Knetbearbeitung, bei der spanabhebenden Formung u. bei den Verb.-Verff. (Löten, Schweißen). (Metallvar.-Ind. Galvano-Techn. 34. 251—53. 279—81. 298. 1936.) GOLDBACH.

**E. T. Richards**, *Die Wichtigkeit der Schmelz- und Gießtemperaturen bei der Herstellung von Aluminiumguß*. Einfl. der Gießtemp. u. Erstarrungsgeschwindigkeit auf die Zugfestigkeit des Gußstückes (Tabellen). Prakt. Hinweise auf die Mittel zur Einhaltung genauer Gießtemperaturen. (Gießereipraxis 58. 50—53. 1/2. 1937.) GEISZLER.

—, *Elektrische Leitfähigkeit von Aluminium*. Der Einfl. der Elemente Ni, Si, Zn, Fe, Cu, Ag, Mg, Ti, Mn auf die elektr. Leitfähigkeit wird mitgeteilt. (Metallurgia 15. 104. Febr. 1937.) GEISZLER.

**A. G. C. Gwyer** und **P. C. Varley**, *Eine Tiefziehprobe für Aluminium*. (Sheet Metal Ind. 10. 309—11. 324. April 1936. — C. 1936. I. 4618.) GEISZLER.

**H. Röhrig** und **K. Schönherr**, *Zerreißfestigkeit und Dehngrenze von Blech aus raffiniertem Aluminium*. Al-Blech von 5 mm Dicke u. 99,992% Reinheit, walzhart u. gegläht, wurde Festigkeitsmessungen parallel u. senkrecht zur Walzrichtung unterworfen. Es zeigt sich, daß die Festigkeitswerte vom Krystallgefüge der Proben beeinflußt sind. Das walzharte Blech läßt deutlich die gelängten Gußkrystalle erkennen, die auch nach dem Glühen noch sichtbar sind. (Aluminium 19. 6—7. Jan. 1937. Materialprüfungsanst. der VAW, Lautawerk.) GEISZLER.

**H. Hanemann**, *Gefügeuntersuchung von Aluminiumlegierungen*. Es wird ein Vers. beschrieben, mit dessen Hilfe der Vf. Vgl.-Gefüge handelsüblicher Al-Legierungen herstellte, die zur Beurteilung von Gefügen dienen sollen. Auf Grund der geeignetsten Vers.-Bedingungen wird eine genaue Vorschrift zur Herst. des Vgl.-Gefüges gegeben, nach der 13 g der sorgfältig gereinigten Probe im Kohletiegel unter Hydrasol (MgCl<sub>2</sub>) eingeschmolzen werden soll. Unter Umrühren wird die Probe während 3 Min. auf einer Temp. von 680° gehalten, worauf man sie im Tiegel auf einer Asbestplatte abkühlen läßt. (Aluminium 19. 7—11. Jan. 1937. Berlin, Inst. für Metallkunde der Techn. Hochschule.) GEISZLER.

**J. A. Amsterdamski**, *Der Einfluß von dritten Komponenten auf die Eigenschaften der Legierungen von Magnesium mit Aluminium*. Es werden drei Gruppen von Metallen als Zusätze zu Mg-Al-Legierungen mit 7—10% Al untersucht u. zwar erstens Metalle (Cd, Mn), die mit Mg feste Lsgg. bilden, zweitens Metalle (Si, Ni, Sb, Bi), die mit Mg Eutektica, aber keine festen Lsgg. bilden u. drittens Metalle (Ti u. a.), die in ihrer Beziehung zu Mg entweder nicht untersucht oder wenig bekannt sind. Mn, Ni, Si, Bi

u. Sb werden in Mengen bis 0,3—0,4%, Cd bis 2,15% zugesetzt u. die Beeinflussung der mechan. Eig. u. der Struktur verfolgt. Cd bildet feste Lsg.; andere Metalle bilden eine neue Phase. Die Mn-, Ni- u. Si-Einschlüsse sind sehr gut unterm Mikroskop bei ca. 0,1—0,2% zu sehen; Bi u. Sb zeigen bei Gehh. von ca. 0,3% keine deutlichen Einschlüsse. Kein einziges der zugesetzten Metalle hat das Bild des Zerfalles der übersätt. festen  $\delta$ -Lsg. verändert, das, wie bei den Zweistofflegierungen aus Mg-Al in der grobdispersen Ausscheidung der  $\gamma$ -Komponente bestand. Diese Ausscheidung wurde unterm Mikroskop ganz zu Beginn der Härtung beobachtet; bei weiterem Verlauf der Härtung (Alterung) schreitet das Ausscheiden der  $\gamma$ -Phase von den Grenzen nach Innen der Kristalle. Die mechan. Eig. der Mg-Al-Legierungen werden durch oben genannte Zusätze nicht wesentlich beeinflusst. Hinsichtlich der Erhöhung der Festigkeit von Mg-Al-Legierungen durch diese Zusätze konnte kein wirksamer Erfolg verzeichnet werden. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 11. 45—56. 1936.) FÜN.

**Eugen Vaders**, *Bohrversuche mit Automatenmessung und verschiedenen Aluminiumlegierungen*. Verss. ergaben, daß bei scharfem Bohrer das Messing etwas kürzere Bohrzeiten beansprucht als das Al. Bei fortschreitender Abnutzung des Bohrers steigen jedoch die Bohrzeiten für Messing sehr stark an u. übertreffen bald die des Al. (Z. Metallkunde 28. 389—90. Dez. 1936. Frankfurt a. M.) GEISZLER.

**A. S. Lugasskow**, *Über die Herstellung und Anwendung von Magnesiumlegierungen*. (Vgl. C. 1936. I. 161.) Allg. Betrachtungen hinsichtlich der zweckmäßigsten Organisation der Magnesiumindustrie, der Herst. u. Anwendung von bestimmten Marken von Magnesiumlegierungen u. deren Umschmelzung u. Verarbeitung. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 11. 35—38. 1936.) v. FÜNER.

**P. A. Nesnamow**, *Die Anwendung von Leichtlegierungen in der neuzeitlichen Technik*. Besprechung der im Ausland in die Praxis eingeführten Anwendungen der Leichtmetalle im Bau von Luftschiffkörpern, Automotorteilen, Kolben, Schiffen, Eisenbahnwagen, Kranen, Drehbänken, sowie der in England u. USA bes. verbreiteten Legierungen. (Light Metals [russ.: Legkije Metally] 5. Nr. 11. 39—45. 1936. Leningrad, Industrieinstitut.) v. FÜNER.

**Wilhelm Kuntze**, *Einfluß des durch die Gestalt erzeugten Spannungszustandes auf die Biege-wechselfestigkeit*. Nach einem Überblick über die Aufgaben der Werkstoffmechanik u. über die Wege zur Ermittlung der mehrachsigen Beanspruchungen u. der Spannungsverteilung an gekerbten Prüfstäben wird ihre Kennzeichnung durch das Verhältnis der Spannungen quer zur Stabachse zu den Spannungen in der Stabachse u. durch die Kerbprofilzahl aufgezeigt u. die Abhängigkeit der Wechselfestigkeit von mehrdimensionalen u. ungleichmäßig verteilten Beanspruchungen diskutiert. Schließlich werden aus den Ergebnissen die Folgerungen für Durchbildg. u. Berechnung von Bauteilen sowie für die Bedeutung der Werkstoffprüfung gezogen. (Arch. Eisenhüttenwes. 10. 369—73. Febr. 1937. Berlin-Dahlem, Staatl. Materialprüfungsamt. Bericht Nr. 367 des Werkstoffausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) FKE.

**Karl Sporkert**, *Über die Abnutzung von Metallen bei gleitender Reibung*. Unters. über den Einfl. von Schleifmitteln auf den Abnutzungsvorgang bei halbfl. gleitender Reibung. Als Schleifmittel kommen in Betracht: 1. die durch Reibung gebildeten Metalloxyde; haftet der Oxydfilm fest auf der Metalloberfläche, so schützt er diese, wie z. B. beim Messing vor weiterer Abnutzung; löst er sich dagegen von der Oberfläche in Form kleiner Körnchen, so beschleunigt er, wie z. B. beim Stahl, die Abnutzung; 2. harte Gefügebestandteile; sie wirken schleifend auf den Grundwerkstoff u. abnutzungshemmend auf ihr Grundmetall, u. zwar um so stärker, je fester die harten Gefügebestandteile in ihrer Grundmasse, wie z. B. beim Rotguß, für lose Einlagerung, Gußeisen u. gehärteter Stahl für feste Einlagerung, eingebettet sind; 3. harte Bestandteile des abgelagerten Staubes; sie bilden eine schleifende Zwischenschicht. Ihr Einfl. auf den Abnutzungsvorgang wird stark von Härte u. Zähigkeit der beiden aufeinander reibenden Werkstoffe bestimmt. Je stärker Härte u. Zähigkeit voneinander abweichen, um so mehr wird das Schleifmittel in das zähere Metall gepreßt. Es wirkt für dieses abnutzungshindernd u. für den harten u. spröden Gegenwerkstoff schleifend. Auf Werkstoffe gleicher Härte u. Zähigkeit wirkt loses Schleifmittel abnutzungsfördernd. Bei Ablauf des Abnutzungsvorganges ohne Schleifmittel würde die Abnutzung der Härte proportional sein. Jedoch ist diese Voraussetzung niemals erfüllt, da diese Beziehung zwischen Härte u. Abnutzung durch den Einfl. der Schleifmittel gestört u. in manchen Fällen sogar vollkommen umgekehrt wird. (Werkstattstechn. u. Werksleiter 30. 221—26. 1936.) HOCHSTEIN.

**A. I. Jelnikow und M. M. Umanski**, *Die Anwendung der Methode der akustischen Deformationsmessungen in der Werkspraxis*. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 1139—41. Sept. 1936.) SCHACHOWSKOY.

**S. T. Konobejewski**, *Über einige Aufgaben der Röntgenanalyse*. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 1034—36. Sept. 1936.) SCHACHOWSKOY.

**A. A. Kisselew**, *Das Durchleuchten dünner Schweißstücke mit Röntgenstrahlen*. Verwendung der Röntgenanalyse in den Betrieben. Beschreibung u. Klassifikation der Fehler, die bei zusammenschweißten Gegenständen auftreten können. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 5. 1094—1102. Sept. 1936.) SCHACHOWSKOY.

**E. Rietsch**, *Die Widerstandsabbrennschweißung und ihre selbsttätige Durchführung*. Neueste Erkenntnisse über die beim Abbrennschweißen auftretenden Vorgänge u. die daraus abgeleiteten Berechnungsgrundlagen für selbsttätig arbeitende Maschinen. (Maschinenbau. Der Betrieb 16. 25—28. Jan. 1937. Berlin.) FRANKE.

**L. Tetzlaff**, *Versuche an Schweißkonstruktionen unter Verwendung von autogen gebranntem und mit der Schere geschnittenem Material*. Zur Klärung der Frage, ob sich die durch den Autogenbrenner geschnittene Schweißkante für die Elektroschweißung in bezug auf Festigkeit, Dehnung u. Faltfähigkeit der Schweißverb. selbst günstig oder ungünstig auswirkt, wurden mit einer Autogenschneidmaschine bzw. Rollenschere geschnittene u. später mit verschiedenen Elektrodenarten (blanke, leicht bzw. stark umhüllte Elektroden u. Seclenelektrode) geschweißte 8 mm starke Bleche Zerreiß- u. Biegeverss. unterworfen. Hierbei ließ sich zusammenfassend feststellen, daß im prakt. Schiffbau zwischen Schweißverb. von mit einer Schere geschnittenen Blechen u. autogen gebrannten Blechen — bes. was die Zerreißfestigkeit anbelangt — kein wesentlicher Unterschied besteht, daß aber die Schweißungen an autogen bearbeiteten Blechen sich fast ausnahmslos durch eine größere Biegefähigkeit bzw. Dehnung auszeichnen. (Schiffbau, Schifffahrt Hafenbau 38. 34—40. 1/2. 1937. „Stettiner Oderwerke“, Akt.-Ges. für Schiff- u. Schiffmaschinenbau.) FRANKE.

**Stephan Haarich**, *Ein Beitrag zur Frage der Aluminiumschweißung*. Es wird über vergleichende Verss. berichtet, durch die der Einfl. sämtlicher Schweißverff. auf Drähte von 5 u. 8 mm Durchmesser sowie auf warmverformte Bleche von 10 mm Stärke u. kaltverformte Bleche von 4 mm Stärke aus Aluminium mit 99,35% Reinheit durch Prüfung des Gasgeh. u. der Gasmenge, des Gefüges, der mechan. Eigg. (Härte, Zerreißfestigkeit) u. der Korrosionsbeständigkeit der Schweißverb. ermittelt werden sollte. Die Verss. zeigen, daß die bei der Aluminiumschweißung bisher noch nicht benutzten elektr. Verff. gut anwendbar sind. Der Gasgeh. in der Naht steigt bei allen Verff. in geringem Maße an. Bei der Gasschmelzschweißung ist er etwas größer unmittelbar neben der Naht. Neben der Schweißnaht tritt eine rekryst. Zone auf, deren Breite schmal bei der Lichtbogen-, breiter bei der Schutzgas- u. Gasschmelzschweißung ist. Die elektr. Schweißung ergibt in der Naht ein feineres Gefüge als die Schutzgas- oder die Gas-Sauerstoffschweißung. Härte, Festigkeit u. Spannung an der Streckgrenze nehmen mit größer werdender Flammenwrkg. ab, während die Dehnung ein umgekehrtes Verh. zeigt. Die Korrosionsbeständigkeit in  $H_2SO_4$  ist geringer als in Essigsäure. Durch  $H_2SO_4$  wird die Naht stark weggefressen. Die rekryst. Zone neben der Naht ist beständiger als der Ausgangswerkstoff. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird durch Hämmern erhöht. (Abh. Inst. Metallhüttenwes. Elektrometallurg. Techn. Hochschule, Aachen [N. F.] 3. 8 Seiten. 1935. Köln.) FRANKE.

**Bela Ronay**, *Über gute und schlechte Schweißkonstruktionen*. An verschied. Beispielen wird die Notwendigkeit einer sachgemäßen Vorbereitung der zu schweißenden Bleche, bes. der richtigen Ausführung der Schweißmulden, aufgezeigt. (Weld. Engr. 22. 24—25. Jan. 1937. Baltimore, U. S. Naval Eng. Exper. Station.) FRANKE.

**W. Eberle**, *Leuchtgas als Heizgas beim Brennschneiden*. Vf. untersucht die Frage, welche Vor- u. Nachteile die Verwendung von Leuchtgas an Stelle von Acetylen mit sich bringt. Hierbei konnte festgestellt werden, daß die Verwendung von Leuchtgas beim Gasbrennschneiden in fast allen Fällen vorteilhaft ist. Nur dort, wo kein genügender Gasdruck vorhanden ist u. die Kosten für den Einbau einer Einrichtung zur Verdichtung des Gases nicht aufgewendet werden können, ist das Schneiden mit Acetylen angebracht. Bes. Vorteile bringt die Verwendung von Leuchtgas bei der Benutzung von Brennschneidmaschinen, wo es, wenn unter hinreichendem Druck vorhanden, dem Acetylen vorzuziehen ist. (Werkstattstechn. u. Werksleiter 30. 395—96. 15/9. 1936. Frankfurt a. M.) FRANKE.

—, *Sauerstoff-Acetylschneiden von Gußeisen.* (Mech. Wld. Engng. Rec. 101. 101—03. 29/1. 1937.) HOCHSTEIN.

**R. E. Pettit**, *Thermische Eigenschaften von Aluminitüberzügen.* Die Wärmeleitfähigkeit des Al wird durch die dünnen, elektrolyt. erzeugten Oxydüberzüge nicht beeinflusst. Dagegen steigt das Wärmeabgabevermögen (emissivity) mit wachsender Dicke der Oxydüberzüge stark. Der Einfl. von Farbstoffen ist zu vernachlässigen. Das Reflexionsvermögen der Oxydschicht für Ultrarot sinkt mit steigendem Wärmeabgabevermögen. Der Oxydbelag vermindert auch das Reflexionsvermögen des Al für UV. (Aluminium non-ferrous Rev. 2. 122. Dez. 1936.) KUTZELNIGG.

**Hugo Krause**, *Vorbereitungsverfahren für die Elektroplattierung von Aluminium und Aluminiumlegierungen.* Krit. Sichtung. „Die Mißerfolge sind häufig nicht in den Verf., sondern in der Anwendung der Verf. begründet.“ — Bei Walzlegierungen manchmal auftretende Schwierigkeiten beruhen darauf, daß Oxyde so tief in die Oberfläche eingeknetet sind, daß die restlose Entfernung auf mechan. oder chem. Wege schwierig ist. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 16. 162—64. 12/2. 1936.) KUTZ.

**Karl Altmannsberger**, *Galvanische Überzüge auf Aluminium und Aluminiumlegierungen.* Besprechung der neueren Vorbereitungsverf., bes. derjenigen auf Oxydgrundlage. Die Abscheidung einer korrosionsfesten Ag-Schicht in einem cyanalk. Bad kann unmittelbar nach der Behandlung mit einer Beize aus 50 Teilen konz. HCl, 50 Teilen konz. HNO<sub>3</sub>, 3—25 Teilen 4<sup>o</sup>/<sub>o</sub>ig. HF u. W. erfolgen. — Das Fixalverf. der LANGBEIN-PFANHAUSER-Werke beruht auf der Anwendung 3 verschied. Beizen ( $\alpha, \beta, \gamma$ -Fixalbeize) u. von konz. HNO<sub>3</sub>. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 16. 161—62. 12/2. 1937. München.) KUTZELNIGG.

**Walter Risch**, *Die Bedeutung der Oberflächenveredelung von Aluminium und Aluminiumlegierungen durch elektrolytische Oxydation nach dem Eloxalverfahren im Rahmen des Vierjahresplanes.* (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 35. 86—89. 15/2. 1937.) KUTZELNIGG.

**Alexander Jenny**, *Das Eloxalverfahren.* Kurze Kennzeichnung des Eloxalverf. u. der Eloxalschichten. (Feinmech. u. Präzision 45. 27—28. Febr. 1937. Berlin-Siemensstadt.) KUTZELNIGG.

—, *Die Verchromung von Automobileilen.* Anleitung für die prakt. Ausführung der Verchromung, einschließlich der Vorbehandlung der Werkstücke. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 35. 84—86. 15/2. 1937.) KUTZELNIGG.

—, *Die Oberflächenbehandlung des Eisens, durch Brünieren im Streich- oder Tauchverfahren.* Prakt. Anweisungen zur Ausführung der Brünierung mit Berücksichtigung teilweise gehärteter Teile, die ein Zwischenverf. erfordern. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 35. 66—67. 1/2. 1937.) KUTZELNIGG.

—, *Lackier- und Metallisierverfahren für Kleincisen- und Metallwaren.* Bei Kleincisen- u. Metallwaren bis zu Handtellergröße ist das Lackieren in Trommeln oder Glockenapp. am wirtschaftlichsten. Elektr. Heizung ist vorzuziehen. Zum Metallisieren (Al als feinstes Pulver mit Ölharzfirmis als Bindemittel) dient eine bes. konstruierte, am hinteren Ende geschlossene Glocke. Die erhaltenen Al-Überzüge sind knick- u. biegefest u. lassen sich bis auf Rotglut erhitzen, ohne abzublättern. (Metallwar.-Ind. Galvano-Techn. 35. 71—72. 1/2. 1937.) KUTZELNIGG.

**E. P. Fager**, *Die Korrosion von Metallen.* Überblick über die elektrochem. Grundlagen der Korrosion u. über die verschied. Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung, bes. durch Schutzüberzüge. (Rep. Ass. Hawaiian Sugar Technologists 15. 297—99. 19/11. 1936.) FRANKE.

**J. Forman**, *Herabsetzung der Korrosion bei der Entfernung von Inkrustationen mittels Salzsäure.* I. *Mit reinen Substanzen durchgeführte Versuche.* Beim Studium der bei der Entfernung von Inkrustationen mit HCl eintretenden Korrosion von Eisen u. Messing wurde die Wrkg. von reinen Stoffen untersucht, die einerseits bei der Lsg. der Inkrustationen entstehen können, andererseits zwecks Herabsetzung der Ätzwrgk. zugesetzt werden könnten. Es wurde gezeigt, daß Zucker u. CaCl<sub>2</sub> im Gemisch mit Zucker (bes. mit Rohrzucker) die Korrosion eher herabsetzen, so daß eine an Chloriden reichere Lsg. für die Erhöhung der Korrosion nicht so gefährlich ist, wie auf Grund theoret. Vorstellungen angenommen werden könnte. Zusätze von reinen Substanzen setzen die Korrosion oft sehr wesentlich herab, sie besitzen aber durchweg nicht die Eigg., welche sie für die prakt. Anwendung in Zuckerfabriken geeignet machen würden. Die durchgeführten Vers. dienten als Grundlage u. ergaben Richtlinien für die Aufsuchung geeigneter, in Zuckerfabriken üblicher Produkte, die prakt. Anwendung finden könnten. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 61 (18). 193—97. 19/2. 1937.) FRANKE.

**N. W. Mitchell**, *Verwendung von Legierungen zur Bekämpfung der Korrosion in Raffinationsanlagen*. Vf. untersucht das Verh. von Nichteisenmetallen u. deren Legierungen, bes. von kupferlegierten Rohren, in Raffinationsanlagen, wobei er feststellt, daß Legierungen mit hohem Cu-Geh. bes. gegen W. beständig sind, während solche mit niedrigem Cu-Geh. vor allem gegen S-Verbb. korrosionsbeständig sind. Daher schlägt Vf. die Verwendung von „Duplex-Rohren“ vor, deren eine Seite der Wandung aus handelsüblicher Bronze (90% Cu, 10% Zn), die andere Seite dagegen aus Admiralitätsbronze, evtl. mit Sb-Zusatz zur Verhinderung der häufig durch W.-Dampf hervorgerufenen Entzinkung, besteht. (Nat. Petrol. News 29. Nr. 5. 65—66. 68. 70—72. 3/2. 1937. Chase Brass and Copper Co.) FRANKE.

**Witkowitz Bergbau- und Eisenhütten-Gewerkschaft und Siegmund Sachs**, Deutschland, *Auskleidungsmasse für Gießformen* zur Herst. von Werkstücken mit glatter Oberfläche. Die M. besteht z. B. aus 3 Teilen eines feingepulverten Chromerzes u. 1 Teil eines Bindemittels, das mit so viel W. angerührt wird, daß eine fl. Paste entsteht. Letztere wird auf die Oberfläche der Form in ca. 1 mm Stärke aufgetragen. Anschließend wird die Form getrocknet. (F. P. 806 528 vom 15/5. 1936, ausg. 18/12. 1936.) FENNEL.

**Union Carbide & Carbon Corp.**, übert. von: **William J. Priestley**, N. Y., V. St. A., *Auskleidungsmasse für Gußformen* zur Herst. von hoch hitzebeständigen Gußstücken mit großer Leitfähigkeit, z. B. aus Kupfer. Die M., welche z. B. aus 40—12% Cr, 20—40% Cu, 10—30% Si, weniger als 5% C u. Rest Fe besteht, wird in gepulvertem Zustand mit einem Bindemittel, z. B. Wasserglas, angerührt u. auf die Oberfläche des Formenhohlraumes aufgetragen, worauf die Form getrocknet wird. Anschließend wird der Tragkörper, z. B. Cu, in die Form gegossen, wobei sich das Gußstück mit der widerstandsfähigen Schicht überzieht. (A. P. 2 066 054 vom 20/1. 1934, ausg. 29/12. 1936.) FENNEL.

**Viktor Krosta**, Deutschland, *Gußformen vorbestimmter Dehnung zum Vergießen hochschmelzender Metalle und Metalllegierungen*. Der Formenbaustoff wird im wesentlichen von Siliciumdioxid gebildet, das ganz oder zum größten Teil aus  $\beta$ -Quarz besteht, u. derart angewärmt wird, daß sich der  $\beta$ -Quarz in  $\alpha$ -Tridymit oder  $\alpha$ -Cristobalit umwandelt. Als Bindemittel können z. B. Leim oder Dextrin in wss. Lsg. oder eine Lsg. von Mastix, Kolophonium o. dgl. in organ. Lösungsmitteln verwendet werden; auch organ. Bindemittel, z. B. Wasserglas, sind brauchbar. Bes. geeignet ist eine Mischung von 80 Teilen Felsquarzitmehl (bis 0,1 mm Korngröße), 10 Teilen Felsquarzitmehl (koll. zermahlen) u. 10 Teilen Wasserglas. — Zur Erzielung einer glatten Oberfläche des Gußstückes wird weiter vorgeschlagen, die Formen nicht auf die Schmelztemp. des Gußmetalles vorzuwärmen, sondern die Formmasse auf wesentlich tiefere Temp. zu bringen. So gießt man z. B. eine Legierung von 30% Cr u. 70% Ni, die bei ca. 1400° vergossen wird, in eine Form, die nur auf 700—800° vorgewärmt ist. (F. P. 806 603 vom 19/5. 1936, ausg. 21/12. 1936. D. Priorr. 25/5. 1935, 20/2. u. 20/2. 1936.) FENNEL.

**Eugen Piwowarsky**, Deutschland, *Herstellung von Schleudergußrohren*, bes. in metallenen Dauerformen, wobei die Rohre durch Glühen eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Stoß erhalten, dad. gek., daß ein Gußeisen verwendet wird, dessen Summe an C u. Si zwischen 3 u. 4% liegt, wobei der C-Geh. unter 2,4% liegt. (F. P. 807 383 vom 18/6. 1936, ausg. 11/1. 1937. D. Priorr. 1/7. u. 1/7. 1935.) FENNEL.

**L'Auxiliaire de l'industrie**, Frankreich, *Lunkerverhütungsmittel*, bes. für Blöcke aus beruhigtem Stahl, bestehend aus Holzstägespänen, einem Alkali, pulverisierter Holzkohle mit oder ohne Zusatz von Koksstaub u. Graphitpulver. (F. P. 806 748 vom 16/9. 1935, ausg. 23/12. 1936.) FENNEL.

**Harry K. Ihrig**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Schmiermittel zum Kaltziehen von Metallen*, bestehend aus Lampenruß u. einem Adhäsivmittel, wie Silicalsgg., Leim oder Lacke, sowie geringe Mengen Wasser. Dem Ruß kann man noch andere feste Stoffe, wie Lithopone zusetzen. (A. P. 2 067 530 vom 28/12. 1935, ausg. 12/1. 1937.) KÖNIG.

**Berardo Guerini und Cesare Soncini**, Mailand, *Schmiermittel zum Ziehen, Treiben, Stempeln von Eisen oder Stahl*, bestehend aus koll. S, emulgiert in einem Schmiermittel, wie W., Öl u. dgl. Der S-Geh. beträgt 0,5—5%. Eine konsistenteste Paste wird aus 1 Teil Oliven- oder anderem organ. oder mineral. Öl, 2 Teilen Fett (Talg, Schweineschmalz), 0,5% Natronseife u. 3% koll. S erhalten. Dieser M. kann man noch koll. Graphit zuzumischen. (It. P. 331 079 vom 12/6. 1935. F. PP. 807 251 vom 9/6. 1936, ausg. 8/1. 1937. 807 232 vom 8/6. 1936, ausg. 7/1. 1937. Beide It. Prior. 12/6. 1935.) KÖNIG.

**Bauer & Schaurte Rheinische Schrauben- und Mutterfabrik Akt.-Ges. und Karl Schimz, Neuß, Herstellung von Schrauben mit hoher Zugfestigkeit durch Kaltverformung eines kohlenstoffarmen Flußstahls nach DIN 1661**, dad. gek., daß dem legierten oder nichtlegierten Werkstoff zunächst durch Kaltrecken eine Zugfestigkeit erteilt wird, die etwa der den Schrauben zu erteilenden hohen Zugfestigkeit (z. B. 50 bis 60 kg/qmm) entspricht, u. daß der Werkstoff anschließend oder nach Anlassen bei 400 bis 500° (zur Wiederherst. der Kaltbearbeitbarkeit) zur Schraube kalt bearbeitet wird, worauf nach der Kaltverformung die Schrauben bei 400—500° angelassen werden. (D. R. P. 641 092 Kl. 18c vom 8/8. 1930, ausg. 20/1. 1937.) HABELL.

**Josef Klärding, Dortmund, Trennschicht zwischen zu glühenden bzw. der Hitze einwirkung unterliegenden Werkstücken**, wie Fe-Blechen oder Heizelementen. Verwendet werden Stoffe, die in der Hauptsache aus 2 CaO·SiO<sub>2</sub> bestehen u. wie dieses nach der Erhitzung zum Zerfall neigen, oder Mischungen mit anderen Oxyden; 1 Mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. 1 Mol TiO<sub>2</sub> soll in diesen Mischungen 1 Mol CaO oder Base entsprechen. — Metalloxyde aller Art wirken auf diese M. chem. nicht ein. Hoher F. (2100°). (D. R. P. 639 043 Kl. 18c vom 15/1. 1935, ausg. 27/11. 1936.) HABELL.

**American Sheet & Tin Plate Co.**, übert. von: **Rudyard Porter, Minneapolis, Minn.**, und **Raymond B. Saylor, Oakmont, Pa., V. St. A.**, Herstellung von zu emaillierenden Eisenblechen. Es wird eine Schmelze hergestellt, die bis 0,08% C u. bis 0,25% Mn, vorzugsweise ca. 0,02% C u. 0,06% Mn, enthält. Die Schmelze wird vorzugsweise mit Ferro-Si desoxydiert u. das Metall mit einer mindestens 30% betragenden Abnahme zu Blechen kalt verwalzt. (A. P. 2 065 392 vom 27/11. 1935, ausg. 22/12. 1936.) HABELL.

**International General Electric Co., Inc.**, bzw. **General Electric Co.**, übert. von: **Virdis Miller und Joseph Howard Humberstone, New York, N. Y., V. St. A.**, Umhüllte Schweißelektrode. Die Umhüllung besteht aus einer M., die neben 8—15 (%) Cellulose 30—50 SiO<sub>2</sub>, 15—30 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. TiO<sub>2</sub>, 5—20 Ferromangan u. 5—15 MgO enthält. Es können auch 2—10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 Na<sub>2</sub>O u. K<sub>2</sub>O vorhanden sein. Alle diese Verb. sind in Gestalt von Feldspat, Ilmenit, Asbest u. Wasserglas in die Umhüllung eingebracht. Die Elektrode ist bes. für hohe Schweißströme geeignet. (Aust. P. 962/1936 vom 12/3. 1936, ausg. 19/11. 1936. A. Prior. 21/3. 1935. A. P. 2 060 681 vom 21/3. 1935, ausg. 10/11. 1936.) H. WESTPHAL.

**General Electric Co.**, übert. von: **Virdis Miller und Joseph H. Humberstone, Schenectady, N. Y., V. St. A.**, Umhüllte Schweißelektrode. Die Umhüllung enthält neben schlackenbildenden Flußmitteln, wie Ilmenit, Feldspat, Talk, Wasserglas, in gleichen u. zusammen ca. 15—50% der Hülle ergebenden Mengen Ferromangan u. SiC. Die Elektrode ist bes. zum Schweißen von Schienen u. zum Aufschweißen halbharter Oberflächenschichten geeignet. (A. P. 2 060 682 vom 19/10. 1935, ausg. 10/11. 1936.) H. WESTPHAL.

**John A. Roebling's Sons Co.**, Trenton, N. J., übert. von: **Robert S. Johnston, Yardley, Pa., V. St. A.**, Umhüllte Schweißelektrode. Die Umhüllung enthält 10—25 (%) SiO<sub>2</sub> u. 15—40 Ilmenit in derartiger Verteilung, daß die beiden genannten Stoffe zusammen etwa 40—55 der Hülle ergeben. Dieser sind außerdem je 14—20 MnO<sub>2</sub> u. FeMn, 10—14 Cellulose, Bindemittel u. evtl. 12—16 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> u. 4—6 Asbest beigegeben. (A. P. 2 062 457 vom 14/1. 1936, ausg. 1/12. 1936.) WESTPHAL.

**Industria Lamiere Speciali S. A.**, Mailand, Italien, Umhüllte Schweißelektrode, dad. gek., daß ihre Hülle aus pulverförmigem Al, Gummilack u. Alkohol besteht. (It. P. 330 427 vom 9/5. 1935.) H. WESTPHAL.

**Rudolf Granowski, Sydney, Australien (Erfinder: Wilhelm Ahlert, Deutschland)**, Aluminothermisches Schweißen von Schienen. Die zu verbindenden Schienenenden werden aneinandergepreßt vorgewärmt; dann wird die Verbindungsstelle mit einer Kappe aus keram. Werkstoff oder Fe-Blech umschlossen u. das aluminotherm. geschmolzene Metall in die die Schweißstelle umgebende Form gegossen. — Die Kappe verhindert eine zu starke Erhitzung u. somit eine Formveränderung der Schiene. (Aust. P. 28/1936 vom 6/1. 1936, ausg. 12/11. 1936.) MARKHOFF.

**Matthäus Braun, Frankfurt a. M.**, Herstellung von korrosionsbeständigen, nahlösen oder geschweißten Stahlrohren nach Pat. 629112. Nach Aufbringen des Cu-Überzuges auf der Rohrrinnenwandung wird ein Draht aus einem Metall, das einen niedrigeren F. als Cu hat, in Schraubenform gut anschließend auf der mit Borax u. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> überzogenen

Cu-Schicht angelegt u. in einem mit reduzierender Atmosphäre erfüllten Ofen unter Drehung des Rohres um seine Achse zum Schmelzen gebracht (150—200 Umdrehungen pro Minute). Man erhält gleichmäßige Überzüge. (D. R. P. 640 984 Kl. 48b vom 3/12. 1935, ausg. 16/1. 1937. Zus. zu D. R. P. 629 112; C. 1936. II. 699.) MARKHOFF.

Crosley Radio Corp., übert. von: Wallace Boone & Lewis M. Crosley, Cincinnati, O., V. St. A., *Überziehen von Metallteilen für Kühlanlagen*, dad. gek., daß zunächst die reinen Metalle mit fl. Zn überzogen, alsdann gereinigt, elektrolyt. mit Sn u. nach abermaliger Reinigung schließlich mit einem gegen Hitze u. W. beständigen Lack überzogen werden. (A. P. 2 057 762 vom 25/1. 1935, ausg. 20/10. 1936.) SCHREIBER.

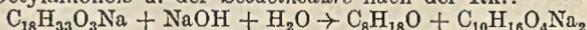
Frank Thayer Siseo, The alloys of iron and carbon; v. 2, Properties. (Alloys of iron research monograph ser.) New York: Mc Graw-Hill. 1937. (790 S.) 8°. 8.00.

Gerhard Tanzer, Die Palladium-Silber-Edelmetall-Legierungen. (Durchges. u. begutachtet v. d. Fachwiss. Arbeitsgemeinschaft d. Reichsverbandes Dt. Dentisten.) Dresden: Püschel. 1937. (64 S.) 8°. M. 4.—.

## IX. Organische Industrie.

P. Dubjanski, *Äthanolamine und andere Aminoalkohole*. Übersicht der Literatur u. Patente. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlennost organitscheskoi Chimii] 2. 571—80. Dez. 1936.) SCHÖNFELD.

J. M. Swetlow und N. S. Wulfsson, *Untersuchung der Bedingungen zur Herstellung von sekundärem Octylalkohol aus Sebacinsäure*. Die von ADAMS u. MERVEL (Organic Synth. 1 [1921]. 60) verbesserte Technik der Herst. von Octylalkohol aus Ricinusöl nach BOUIS hat mehrere Nachteile: Die Vermahlung der Seife vor Beschickung des App. ist schwierig; die Dest. nimmt 72 Stdn. in Anspruch usw. Die Gewinnung des Octylalkohols u. der Sebacinsäure nach der Rk.:



wurde in folgender App. durchgeführt: In eine Cu-Blase von 25 l gibt man 1 kg techn. Ricinusöl. Der Deckel der Blase ist mit einem Füllstutzen, sowie Stutzen für Thermometer, Rührer, Tropftrichter u. Kühlvorr. versehen. Die Blase wird mit Gas beheizt u. mit Asbest isoliert. Das Öl wird unter Rühren mit 331 g (95%ig.) NaOH in 750 cem H<sub>2</sub>O verseift. Ohne das Rühren u. Heizen zu unterbrechen, wird nun destilliert. Das erste Destillat zeigt sich schon nach 10—20 Minuten. Das Vol.-Verhältnis wss. u. A.-Schicht ändert sich dauernd bei der Destillation. Die ersten 250 cem Destillat werden vernachlässigt, dann gibt man durch den Tropftrichter W. in die Blase mit derselben Geschwindigkeit, mit der die Dest. erfolgt; letztere wird auf 500—600 cem pro Stde. geregelt. Die ersten Destillattropfen erscheinen bei 110° im Rk.-Gemisch u. 99° im Dampf. Die Temp. des Gemisches hält sich dann vorwiegend auf 112—117°, u. diesen Temp. entspricht der günstigste A.-Gehalt im Kondensat. Bei weiterer Zunahme der Temp. auf 120—126° findet reichliche Gasbildg. statt, unter Zers. u. Zunahme der Zähfl. des Gemisches, so daß der Rührer stehen bleibt. Die Alkohol-Schicht wird dann auch immer dunkler. Die besten Alkohol-Ausbeuten erhält man mit 10% überschüssiger NaOH. Gesamtdauer der Dest. 7—9 Stdn.; in den ersten 4—5 Stdn. dest. der Alkohol farblos ab; die Vorlage wird dann noch 2-mal gewechselt. Man dest. so lange, bis die Alkohol-Schicht stark abzunehmen beginnt. Die gesamte Octanolausbeute beträgt 325—335 g oder 93—96% der Theorie. Der rohe Alkohol enthält größere Mengen H<sub>2</sub>O u. höhersd. Ketone, welche mit Disulfit entfernt werden. Er wurde dann über den Phthalsäureester u. (besser) mittels KMnO<sub>4</sub> gereinigt. Die Fraktion Kp. 175—185° des Rohalkohols wird 2-mal mit 40%ig. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. behandelt, der Alkohol mit 5% Sodaslg. versetzt u. mit so viel 5%ig. KMnO<sub>4</sub>-Lsg., daß sie erst in 15—20 Min. verbraucht ist. Die Alkohol-Schicht wird mit etwas Oxalsäurelsg. u. W. ausgewaschen u. nochmals mit Disulfit, Soda u. W. behandelt. Die Reinigung der Lsg. des Na-Salzes des sauren Phthalats mit KMnO<sub>4</sub> führt zum Alkohol folgender Eigg.: D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,819 83; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4265; Kp. 179,2°. Zur Gewinnung der Sebacinsäure wird der Dest.-Rückstand mit W. verd. u. mit der Hälfte der zur Neutralisation erforderlichen Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Nach Abtrennen von dem ausgeschiedenen harzartigen Öl wird die wss. Fl. durch Holzkohle filtriert u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert. Man erhält 27,5% (der Theorie) Sebacinsäure, welche aus 85%ig. HCO<sub>2</sub>H umkryst. wird. F. 127—129°. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 1613—25. 1936.) SCHÖNFELD.

**N. V. Industriele Mij. v. h. Noury & van der Lande**, Deventer, Holland, *Oxydation organischer Verbindungen*. Man verwendet zur Oxydation Gemische von Chloraten u. Bromiden im sauren Medium. Als Katalysatoren kann man gegebenenfalls eines oder mehrere Elemente der Gruppen 5a, 6a u. 8a des period. Systems oder deren Salze verwenden. Die Oxydation von Monosen zu den entsprechenden Monocarbonsäuren wird erwähnt. (N. P. 57 462 vom 14/3. 1936, ausg. 11/1. 1937.) DREWS.

**Standard Oil Development Co.**, V. St. A., *Selektivpolymerisation von Olefin-gemischen*. Man leitet ein Gemisch von n. u. Isoolefinen unterhalb 200° kurze Zeit (5—40 Sek.) über einen festen Katalysator, der im wesentlichen die Polymerisation der Isoolefine begünstigt, z. B. Verbb. des Al, La, Zr, vorzugsweise die auf Kieselsäure, Diatomeerde oder anderen Trägerstoffen aufgetragenen Oxide dieser Elemente, auch seltene Erden allein oder gemischt mit Al, Zirkonoxyd oder ZnO, ferner H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf Holzkohle, Diatomeerde oder anderen Trägerstoffen, AlCl<sub>3</sub> auf Bimsstein oder Kieselsäure oder metall. Al oder Cd auf Kieselsäure, u. trennt hierauf die Polymerisationsprodd. ab. Während man zwischen 50 u. 150° 1 at Druck anwendet, arbeitet man bei Temp. bis zu 250° zwischen 4,2 u. 7 at Druck. Enthält das Gasmisch z. B. 10—20% Isobutylen u. 20—40% n. Olefine, so erhält man bei Atmosphärendruck unterhalb 150° innerhalb 5—40 Sek. im wesentlichen ein Polymerisationsprod. des Isobutylens. Nach Abtrennung desselben können die unveränderten u. Olefine noch für sich polymerisiert werden. (F. P. 806 886 vom 26/5. 1936, ausg. 28/12. 1936. A. Prior. 26/10. 1935.) PROBST.

**Bayerische Stickstoff-Werke Akt.-Ges.**, Berlin, *Darstellung von Cyanamiden des Calciums und des Magnesiums*, 1. dad. gek., daß man auf Alkalihydroxyde, Carbonate, Oxide oder oxydgebende Verbb. der Alkalien in Ggw. der Halogenide des Ca bzw. Mg, unter Vermeidung einer reduzierenden Atmosphäre, NH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-Gemische oder solche Gemische ergebende Stoffe bzw. NH<sub>3</sub> allein, bei Temp. oberhalb 400° einwirken läßt u. nötigenfalls die Umsetzung zwischen etwa noch vorhandenem Alkalicyanat u. dem Ca- bzw. Mg-Halogenid zu dem entsprechenden Cyanamid durch nachträgliches Erhitzen auf 600—800° vervollständigt. — 7 weitere Ansprüche. (D. R. P. 641 818 Kl. 12k vom 12/1. 1933, ausg. 13/2. 1937.) DREWS.

**A.-G. für Steinkohleverflüssigung und Steinkohleveredelung** (Erfinder: **Wilhelm Rittmeister**), Duisburg-Meiderich, *Herstellung von Benzol und Toluol* durch Behandlung von Phthalsäure bzw. Phthalsäureanhydrid mit H<sub>2</sub> oder wasserstoffhaltigen Gasen unter erhöhter Temp. u. unter Druck, gek. durch die Anwendung von Hochdruck, z. B. von 125 at. Z. B. werden in einem drehbaren Autoklaven 500 kg durch Oxydation von Naphthalin erzeugtes Phthalsäureanhydrid unter 125 at H<sub>2</sub>-Druck gebracht u. allmählich auf 450° erhitzt. Der Druck steigt dabei auf 275 at. Nach 2-std. Rk.-Zeit läßt man den App. abkühlen, wobei der Druck auf 85 at fällt. Es werden 375 kg Fl. erhalten, die nach Abtrennung des Rk.-W. durch Dest. in eine Bzl.- u. eine Toluolfraction zerlegt werden. (D. R. P. 640 493 Kl. 12o vom 16/10. 1930, ausg. 6/1. 1937.) PROBST.

**Lever Brothers Co.**, Maine, übert. von: **Carl N. Andersen**, Wellesley Hills, Mass., V. St. A., *Herstellung von Quecksilbersalzen von Halogensauerstoffsäuren*. Verbb. der allg. Formel R·Hg·R<sup>1</sup>, in der R einen arom. Rest (Phenyl-, Diphenyl-, Toly-, Xyl-, Naphthyl-) u. R<sup>1</sup> den Rest einer Halogensauerstoffsäure [Chlor- (I), Perchlor- (II), Brom- (III), Jodsäure (IV)] bedeuten, werden durch Umsetzung der genannten Säuren mit Phenylmercurihydroxyd (V) in Ggw. eines Lösungsm. erhalten. Die Prodd. können als antisept. u. germicide Mittel u. in gewissen Fällen auch als Sprengstoffe verwendet werden. — Eine Lsg. von 2,93 g V in 500 W. wird mit 47,1 g I versetzt. Nach dem Abfiltrieren, Waschen u. Trocknen des entstandenen Nd. erhält man das Phenylmercurichlorat, F. 192—194°. — Aus V u. II Phenylmercuriperchlorat, F. oberhalb 250°. — Aus V u. III Phenylmercuribromat, F. 165—174°. — Aus V u. IV Phenylmercurijodat. Es sintert bei 228°. (A. P. 2 067 894 vom 18/4. 1935, ausg. 19/1. 1937.) SCHWECHTEN.

**Società Anonima Italiana Dinamite Nobel**, Genua, Italien, *Trimethylen-trinitramin* (I). Man leitet NH<sub>3</sub> in eine Lsg. von Formaldehyd (II), fällt mittels verd. HNO<sub>3</sub> Urotropinnitrat aus, trocknet es u. löst es in der berechneten Menge konz. HNO<sub>3</sub>. Nach beendeter Nitrierung verd. man mit W., wobei II quantitativ ausfällt. Das II u. Urotropin enthaltende Filtrat wird mit CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Erdalkalioxyden usw. neutralisiert. Beim Eindampfen der Lsg. entweicht dampfförmiger II, der in NH<sub>3</sub> aufgefangen wird, u. fällt festes Nitrat, z. B. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aus, das man entweder mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in verd. HNO<sub>3</sub> oder durch trockene Zers. in N-Oxide überführen kann. (It. P. 330 738 vom 28/6. 1935.) DONLE.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**M. Ude**, *Gesundheitswissenschaftliches über einige Farbstoffe und Färbereiprodukte*. Gesundheitsschädigungen durch *Meldolablau M* u. *M 60*, sowie durch *p-Nitranilinrot*, namentlich beim Ansetzen des alkal.  $\beta$ -Naphtholbades. Pb-Vergiftungen durch *Chromgelb* u. *Chromorange*; Schädigungen durch Bichromate. Augenschädigungen u. Ekzeme durch *p-Phenylendiamin*. (Teintex 1. 7—8. 5/5. 1936.) FRIEDEMANN.

**Güni**, *Einiges über das Färben von Kreuzspulen auf Apparaten*. Färbeapp. nach dem Pack-, dem Aufsteck-, dem spindel- u. dem hülsenlosen System. (Klepzig's Text.-Z. 40. 111—12. 17/2. 1937.) FRIEDEMANN.

—, *Das Färben der Wolle in der Küpe*. Das Arbeiten mit der Hydrosulfit-NH<sub>2</sub>-Küpe u. mit Indanthren- oder Helindonfarbstoffen ist behandelt. (Klepzig's Text.-Z. 40. 99—100. 10/2. 1937.) SÜVERN.

**Tepper und Jones**, *Eine neue Technik der Wollfärbung*. Ausführliche Besprechung des Färbeverf. der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIAL LTD. Vff. haben festgestellt, daß bei allen Farbstoffklassen schnelleres u. besseres Durchfärben u. bessere Badausnutzung erreicht wird, wenn unter Durchwirbelung des Bades, z. B. mit einem Luftstrom, gearbeitet wird; die Temp. kann hierbei auf 80° gehalten werden. Die Wolle wird bei dem neuen Verf. u. der Temp. von 80° mehr geschont als beim n. Färben. Die gute Wrkg. der Badumwirbelung schreiben Vff. den auf das Gewebe beiderseitig wirkenden hydraul. u. hydrodynam. Kräften, der guten Badmischung u. einer Konz. des Farbstoffs an den Grenzflächen Fl.-Luft zu. (Teintex 1. 9—21. 5/5. 1936.) FRIEDE.

**H. Raeithel**, *Bemerkungen zu „Kritische Vergleiche der Färberei der Baumwolle und Wolle“ von K. Volz*. (Vgl. C. 1937. I. 2026.) Hinweis auf die Verwendung wasserlösl. Alrotöle bei der Türkisrotfärberei. (Mschr. Text.-Ind. 52. 61. Febr. 1937.) SÜ.

**P. Cartalas**, *Das Färben von Leinengeweben mit echten Farbstoffen*. Das Färben auf dem Jigger, dem Foulard, der Stückfärbekufe u. der Kontinuemaschine; das Abquetschen u. Trocknen. Färben mit Schwefelfarbstoffen, diazotierten u. entwickelten Farbstoffen, Küpen-, Naphthol- u. Indigosolfarbstoffen. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 15. 23—27. Jan. 1937.) FRIEDEMANN.

—, *Das Bleichen und Färben von Roßhaar und Schweinsborsten*. Roßhaar: Reinigen mit Seife u. NH<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, evtl. Schwefeln u. Färben mit sauren oder Beizenfarbstoffen. Schweineborsten: Entfleischung u. Reinigung, Bleiche mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder mit Bisulfit, Färben, hauptsächlich in Schwarz mit Nachchromierungs- oder Campecheschwarz. (Dtsch. Färber-Ztg. 73. 65—66. 14/2. 1937.) FRIEDEMANN.

**L. Bonnet**, *Das Wesentliche der Küpenfarbstoffe bei der Färberei von Seideartikeln*. Das Färben von Natur- u. Kunstseide im Strang u. Stück ist erläutert. (Teintex 2. 25—27. 5/1. 1937.) SÜVERN.

—, *Über Kunstseidenfärberei*. Das Färben der verschied. Sorten von Kunstseide, von Zellwolle u. von Mischungen ist behandelt. (Klepzig's Text.-Z. 40. 90—91. 100—01. 10/2. 1937.) SÜVERN.

**A. P. Kirk**, *Drucken von Kunstseide mit Chrombeizenfarbstoffen*. Für diese Farbstoffe, die billig u. leicht anzuwenden sind, wird die Herst. der Druckfarben beschrieben. (Amer. Silk Rayon J. 56. Nr. 2. 15—16. 30. Febr. 1937.) SÜVERN.

**Berthelin**, *Neues Verfahren zur Oxydation von Indigosolen durch Ammoniumchlorat*. Die sehr einfache Oxydation von Indigosolen durch Al-Chlorat erfordert eine Vorbehandlung des Gewebes mit NH<sub>3</sub>-Vanadat. Die fällt weg bei der Verwendung von NH<sub>4</sub>ClO<sub>3</sub>. Arbeitsvorschrift. (Teintex 2. 91—92. 5/2. 1937.) SÜVERN.

**H. Hoz**, *Neue hochechte Eriochromfarbstoffe für besonders hohe Echtheitsansprüche*. Vorschriften für Feldgrau (Deutschland, Norwegen, Finnland). (Färgertekn. 13. 6—7. Jan. 1937.) E. MAYER.

**A. Jerschow**, *Über stabile Rapidfarbstoffe*. Verf. zur Best. der chem. Zus. von Rapidfarbstoffen, bestehend in der Aufspaltung derselben mittels Säuren in Nitrosamin u. Naphtholkomponente, welche nötigenfalls weiter in Oxyarylcarbonsäure u. Amin zerlegt wird, u. Identifizierung der erhaltenen Spaltprodd. oder ihrer charakterist. Verb. mit Hilfe des Schmelzpunktes. Ausführungsbeispiele. (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyslennost organitscheskoi Chimii] 2. 536—38. Nov. 1936.) MAURACH.

**Heinrich Ris**, *Über die Bestimmung der Lichtechtheit gefärbter Textilien*. Inhaltlich ident. mit der C. 1937. I. 2027 referierten Arbeit. (Melliand Textilber. 18. 93—94. 161—64. Febr. 1937. Bascl.) SÜVERN.

**Rudolf Joszt**, *Über die colorimetrische Bestimmung der Chromotropsäure in der technischen H-Säure*. Als brauchbar erwies sich die colorimetr. Best. der roten Färbung, die durch Einw. von Chromotropsäure auf Ti-Sulfat in schwefelsaurem Medium entsteht. Einzelheiten der Bestimmung. (Melliand Textilber. 18. 95—96. 159—60. Febr. 1937. Lemberg [Lwów].) SÜVERN.

**N. V. Chemische Fabriek Servo & Meindert Danius Rozenbroek**, Delden, Holland, *Behandlungsbäder für die Textil-, Leder- und Papierindustrie*, enthaltend Verb. mit wenigstens 6 C-Atomen, einer am Ende oder in der Nähe des Endes des Mol. sich befindenden stark hydrophilen Gruppe u. mindestens einer Doppelbindung, die einer *Elaidinumlagerung* unterworfen ist. Beispiele: Äquivalente Mengen *Elaidinsäure* u. *Taurin* werden erhitzt, bis das Rk.-Prod. klar lösl. ist. Man erhält ein für saure, wie auch neutrale Flotten geeignetes Waschmittel. — Die Natronseife von *elaidinierter Leinölfettsäure* wird mit dem *schwefelsauren Ester* der *Oxäthansulfonsäure* erhitzt. Man erhält ein *Schaummittel*. — Man setzt 1 Mol der Natronseife von *Ricinoleinsäure* mit *Glykolmonochlorhydrin* um. Das Rk.-Prod. wird sulfoniert u. dann neutralisiert. Das Prod. ist ein *Schaum- u. Netzmittel*. — Der Butyläther von *Ricinusölfettsäure* wird elaidiniert u. nun die COOH-Gruppe zur CH<sub>2</sub>OH-Gruppe reduziert. Der durch Sulfonieren dieses Alkohols erhaltene schwefelsaure Ester ist ein Netz- u. Schaummittel. (Holl. P. 39 854 vom 17/8. 1934, ausg. 15/1. 1937.) SCHWECHTEN.

**British Celanese Ltd.**, London, *Vorbehandlung von Celluloseesterkettenfäden für das Färben*. Die Fäden werden mustergemäß mit einer Verseifungsmittel enthaltenden M., z. B. 250 (Teilen) Dextrin, 50 Glycerin, 430 W., 200 NaOH u. 70 A. bedruckt, dann bei 60—70° getrocknet u. zum Gewebe verwoben. Das Gewebe wird dann durch eine 0,2—0,5%ig. warme Essigsäurelsg. gezogen, gewaschen u. mit stark verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. neutralisiert u. gefärbt. (E. P. 449 443 vom 27/11. 1935, ausg. 23/7. 1936. A. Prior. 4/12. 1934.) BRAUNS.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Teig- oder pulverförmige Präparate von Küpen- oder Schwefelfarben* zum Bedrucken von Pflanzenfasern u. Kunstseide in dunklen Tönen (z. B. dunkelblau, -grau u. -violett). Ihnen wird in dispergierter Form 2—20% feinverteilter C (Ruß) zugesetzt, evtl. in Ggw. von Glycerin, Schutzkoll., hydrotrop. Mitteln usw. (Jug. P. 12 831 vom 28/1. 1936, ausg. 1/2. 1937.) FUHST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Die Trichlormethylgruppe enthaltende aromatische Säureamide*. Verb. der nebenst. Zus., worin R aromat. Rest,

$$R_1 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{R} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array} \quad R_1 \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{ Rest einer } o\text{-Dicarbonsäure, werden bei höherer Temp. u. gegebenenfalls bei Belichtung in geschmolzenem oder gelöstem Zustand mit Cl}_2 \text{ behandelt. Man erhält so aus } o\text{-Methylphenylphthalimid, F. 181—182}^\circ, o\text{-}(w\text{-Trichlor-methylphenylphthalimid, F. 153—158}^\circ; \text{ aus } m\text{- bzw. } p\text{-Methylphenylphthalimid die } m\text{- bzw. } p\text{-Trichlorverb.}; \text{ aus } 2\text{-Methyl-5-chlor- bzw. } 2\text{-Methyl-4-chlor- bzw. } 2\text{-Methyl-6-chlor- bzw. } 4\text{-Methyl-3-chlor- bzw. } 2\text{-Methyl-3-chlorphenylphthalimid die entsprechenden Trichlorverb.}; \text{ aus } 4\text{-Methyl-2,5-dichlorphenylphthalimid } 4\text{-}(w\text{-Trichlor-methyl-2,5-dichlorphenylphthalimid}; \text{ aus } 2,6\text{- bzw. } 2,4\text{-Dimethylphenylphthalimid die entsprechenden Di-}(w\text{-trichlor-})\text{-verbindungen. — Farbstoffzwischenprodukte. (F. P. 805 492 vom 27/4. 1936, ausg. 20/11. 1936. D. Prior. 27/4. 1935.) DONLE.}$$

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Eisfarben*, dad. gek., daß man substantive Azokomponenten auf der Faser mit diazotiertem *1-Amino-4-äthoxy-* oder *-4-methoxy-carboylamino-2,5-diäthoxybenzol* vereinigt. — Man erhält blaue Färbungen oder Drucke von guten Echtheitseigenschaften. Als Azokomponenten sind genannt: *2',3'-Oxynaphthoylamino-benzol*, *2-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-naphthalin*, *1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methylbenzol* u. *2-methyl-5-chlorbenzol*. — Die Urethane werden hergestellt 1. durch Kondensation von *4-Nitro-2,5-diäthoxy-1-aminobenzol* mit *Chlorkohlensäuremethyl- oder -äthylester* (I) u. Red. von NO<sub>2</sub> zu NH<sub>2</sub>, 2. durch Kuppeln einer diazotierten Aminobenzol- oder Aminonaphthalinsulfonsäure mit *1-Amino-2,5-diäthoxybenzol* (II), Kondensation der Aminozoverbb. mit I u. Aufspaltung der Azogruppe durch Red., 3. durch Kondensation von II mit I, Nitrieren u. Red. von NO<sub>2</sub> zu NH<sub>2</sub>. (E. P. 459 894 vom 18/7. 1935, ausg. 11/2. 1937. A. Prior. 18/7. 1934.) SCHMALZ.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Herstellung von Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man diazotiertes *1-Amino-6-cyan-2,4-dinitrobenzol* (I) mit Aminen

der Bzl.-Reihe ohne SO<sub>3</sub>H- oder COOH-Gruppen kuppelt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: I → Anilin oder *Methylaminobenzol* oder *N-Äthylmethylaminobenzol* oder *1-Amino-3-methylbenzol* (färbt *Acetatseide* rubinrot, auf der Faser diazotiert u. gekuppelt mit *2-Oxynaphthalin* oder *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* violett) oder *1-Dimethylamino-3-methylbenzol* oder *1-ω-Cyanäthylamino-3-methylbenzol* oder *1-N-Äthyl-ω-cyanäthylamino-3-methylbenzol* oder *1-Dioxäthylamino-3-methylbenzol* oder *1-N-Butyl-ω-cyanäthylamino-3-methylbenzol* oder *1-N-Oxäthyl-ω-cyanäthylamino-3-methylbenzol* oder *1-N-n-Butyl-ω-cyanäthylamino-3-methylbenzol* oder *1-Dioxäthylamino-3-methyl-6-methoxybenzol*. — Die Farbstoffe färben *Acetatseide* in gut leuchtenden, rein weiß ätzbaren, violetten bis blauen Tönen, ebenso *Celluloseesterlacke*. (It. P. 335 861 vom 4/9. 1935. D. Prior. 22/9. 1934.)

SCHMALZ.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: William R. Waldron, Wilmington, Del., *Herstellung von Küpenfarbstoffen in fein verteilter kristallinischer Form*, dad. gek., daß man Anthrachinonfarbstoffe in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vollständig löst u. die M. in so viel W. einträgt, daß eine 5—30%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht u. das W. dabei bei einer Temp. zwischen 80 u. 115° hält. Der Farbstoff wird dann filtriert u. kann in Ggw. von Alkali u. Verteilungsmitteln noch gemahlen werden. (A. P. 2 065 928 vom 14/4. 1934, ausg. 29/12. 1936.)

SCHMALZ.

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

H. Wolff und G. Zeidler, *Die rationelle Verwendung von Ölen bei der Fabrikation von Ölfarben*. Unters. der Vff. in den letzten Jahren haben ergeben, daß in vielen Fällen ein zu hoher Ölgeh. schädlicher ist als ein etwas zu niedriger. Zur Beurteilung ist aber nicht der absol. Ölgeh., sondern der Ölbedarf (krit. Ölbedarf) zugrunde zu legen. Eine Ölersparung ist weiter durch Verwendung von *therm. verändertem Leinöl*, sog. *Oleöl*, das den krit. Ölgeh. herabsetzt, möglich unter Verbesserung der Schutzwrkg. der Farbe. (Verfkroniek 10. 33—34. Febr. 1937. Berlin.)

GROSZFIELD.

A. J. Heberer, *Einige Anwendungsarten für Sojabohnenöl in Farben und Lacken*. Es werden in den Vereinigten Staaten für Farben u. Lacke phosphatidfreie, durch Auskühlen „entstearinierte“ Sojaöle verwendet. Die Polymerisation des Sojaöles ist recht schwierig; bei 580° F muß etwa 8-mal so lange erhitzt werden, um die Viscosität des Leinöls zu erreichen. Es wird aber meist im Gemisch mit chinesis. Holzöl oder Perillaöl verwendet. Ein Ersatz für Leinöl ist Sojaöl nicht. Den Gemischen von etwa 20% Sojaöl mit Leinöl oder anderen trocknenden Ölen muß aber bes. Bedeutung in der Lackindustrie eingeräumt werden. Solche Gemische erhöhen die Elastizität der Farbenanstriche, ohne die Trocknungsgeschwindigkeit oder Härte des Films zu beeinträchtigen. Als Siccativ verwendet man am besten Resinate oder Linolate von Pb, Mn u. Co. Mit einem Pb-Mn-Holzölsiccativ (5—7%) trocknet das Öl in 24 Stunden. Das Öl läßt sich sehr gut mit Farben verreiben, unter Bldg. weicher Pasten, welche bei längerem Stehen nicht hart werden. Geblasen wird es ebenso wie Leinöl (bei 500° F). Zur Steigerung der plast. Eig. wird Sojaöl zusammen mit Holzöl in Glycerinphthalat-lacken verwendet. (Oil and Soap 14. 15—16. Jan. 1937. Chicago, Glidden Co.)

SCHÖNFELD.

Manfred Ragg, *Über Rosten und Rostschutzfarben*. Zur Vermeidung des Rostens ist Fernhaltung von W. u. O<sub>2</sub> nötig sowie Unschädlichmachung des an der Oberfläche gebildeten H<sub>2</sub>. Da weiter durch W. die Oxydschicht gelöst u. bei Ggw. von CO<sub>2</sub> dieser Vorgang durch Lsg. des Fe als Ferrobicarbonat noch beschleunigt wird, ist weiter CO<sub>2</sub> von der Oberfläche fernzuhalten. Angaben verschied. Mittel zur Herst. einer Oxydschicht an der Fe-Oberfläche mit geschmolzenem KNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> oder durch alk. Mittel, ferner durch Farbenanstriche, bei denen Streichbarkeit, Deckkraft u. Trockenzeit von Bedeutung sind. Besprechung einzelner Anstriche u. Pigmente wie Bleimennige, Bleiweiß, Sulfoleiweiß, Zinkweiß, Chromat, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, akt. Kohle in Verb. mit NH<sub>3</sub> als Rostschutzanstriche. (Verfkroniek 10. 26—32. Febr. 1937. Altona.)

GROSZFIELD.

P. Koslow, *Über die Festigkeit und Struktur von Kunstharzen*. Theoret. Betrachtungen über die Struktur der Phenolaldehydharze u. Polemik gegen die Anschauungen von HOUWINK (Physikal. Eig. u. Feinbau von Natur- u. Kunstharzen. Leipzig. 1934). (Ind. organ. Chem. [russ.: Promyschlenost organitscheskoi Chimii] 2. 581—88. Dez. 1936.)

SCHÖNFELD.

Metallpapier-Bronzefarben-Blattmetallwerke Akt.-Ges., München, *Schrift-  
größmaternblatt*. Die Präge-seite des Maternblatts ist mit einer Metallfolie aus Al oder

Al-Legierung überzogen. (D. R. P. 640 847 Kl. 151 vom 12/7. 1934, ausg. 13/1. 1937.) KITTNER.

**Plastergon Wall Board Co.**, Buffalo, übert. von: **John Fletcher**, Kenmore, N. Y., V. St. A., Lack, bestehend aus einer Lsg. eines härtbaren *Phenol-HCHO*-harzes u. eines *Glyptalharzes* oder eines *Naturharzes* oder des in Gasolin unlösl. Anteiles von *oxydierter Abietinsäure* in einem niedrig sd. Lösungsml., das wenigstens 10% Phenol, bezogen auf das Phenolharz, enthält. (A. P. 2 067 910 vom 26/7. 1935, ausg. 19/1. 1937.) SCHWECHT.

**I. R. Geigy A.-G.**, Basel, Herstellung von gefärbten transparenten Lacken, enthaltend Verb. des 6-wertigen Cr mit Monoazofarbstoffen. So erhält man durch Zusammenbringen des Monoazofarbstoffs auf diazotiertem *3,5-Dichloranilin* u. *2-Oxy-4-methylbenzol-1-carbonsäure* mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u. einem Lack durch gelindes Erwärmen das gelb gefärbte Chromkomplexsalz des Farbstoffs. — *2-Aminobenzoesäure* (I) → *2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure* (blaurot). — *4-Nitro-2-aminophenol* (II) → *1,3-Dioxychinolin* (III) (braunrot). — II → *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* (IV) (orange). — *3-Chloranilin* → *2-Oxybenzoesäure* (V) (grünstichiggelb). — *4-Chlor-2-aminophenol* (VI) → *2-Aminonaphthalin* (grün). — *5-Nitro-2-aminophenol* (VII) → *1,3-Diaminobenzol* (schwarz). — VI → *1,5-Dioxy-naphthalin* (blauschwarz). — *4-Chlor-6-aminophenol-2-sulfonsäure* → IV (gelblichrot). — II → *1,3-Dioxybenzol* (rotbraun). — I → V (orange). — *5-Nitro-3-amino-4-oxy-1-methylbenzol* → *Acetessigester* (rötlichbraun). — VII → *3-Amino-2-naphthoesäure* (grün). — *Eriochromschwarz T.* — *Eriochromrot G.* — *Eriochromviolett 3 B.* — *Chromcitronin*. — Als Ausgangslack werden die meisten Lacke u. Firnisse der Technik, z. B. Acetylcellulose- oder Nitrocellulose-, Kunstharzlacke, Gelatinelsgg., Spritlacke u. dgl. verwendet. (Schwz. PP. 184 503 bis 184 519 vom 9/9. 1935, ausg. 16/10. 1936. Zus. zu Schwz. P. 173 751; C. 1935. II. 4501.) SCHWECHT.

**Remington Arms Co.**, Delaware, übert. von: **Watson H. Woodford**, Bridgeport, Conn., V. St. A., Lackierungsverfahren für mit einer Wachs-, Fett- oder Öl-schicht überzogene Gegenstände, insbesondere für mit Paraffin getränkte Papierbehälter. Man taucht zunächst den Gegenstand kurze Zeit (2 Sek.) in ein heißes Lösungsml. für das Wachs usw. ein, z. B. *Bzl.*, *Bzn.*,  $\text{CCl}_4$ , vorzugsweise *Toluol*. Der noch feuchte Gegenstand gelangt nun kurze Zeit in eine Fl., in der das Wachs nicht leicht lösl. ist, z. B. *Methanol*, *A.*, *Aceton*. Der an der Luft getrocknete Gegenstand wird dann durch Eintauchen in einen Lack mit einem Überzug versehen. (A. P. 2 064 866 vom 23/5. 1934, ausg. 22/12. 1936.) SCHWECHTEN.

**Walter I. König, Robert H. Pohl und Robert W. Walker**, Philadelphia, Pa., Überzug, hergestellt aus einer bis zur Teilkondensation bei höherer Temp. geblasenen Mischung aus einem trocknenden Öl, einer Oxygruppen enthaltenden cycl. Verb. u. einer trocknenden ungesätt. Fettsäure. Anschließend wird die Mischung abgekühlt, auf die Unterlage aufgetragen u. durch Erhitzen zu Ende kondensiert. (A. P. 2 047 150 vom 7/12. 1932, ausg. 7/7. 1936.) BRAUNS.

**Ellis-Foster Co.**, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., Überzugsmittel. Man benutzt als solche ammoniakal. Lsgg. von Prodd., die durch Umsetzung von Kondensationsprodd. aus *Holzöl* (I) u. *Holzölfettsäuren* (II) einerseits u. Kondensationsprodd. aus *Kolophonium* (III) u. *Maleinsäure* (IV) andererseits erhältlich sind. — Gleiche Teile I u. II werden 20 Min. auf 260° erhitzt. 30 (Teile) dieses Prodd. werden mit der gleichen Menge *Kolophoniummaleinsäure*, die durch Erhitzen von 100 III mit 30 IV auf 250° erhältlich ist, erwärmt, worauf man aus der M. eine 40%ig. Lsg. in  $\text{NH}_4\text{OH}$  (V) herstellt. Der M. können Trockenstoffe u. Pigmente einverleibt werden. — Geeignete Lacke erhält man auch durch Umsetzung von II u. III u. Nachbehandlung des hierbei erhaltenen Prodd. mit IV. — 50 II u. 50 III werden 10 Min. auf 280° erhitzt. 50 dieses Prodd. werden nun mit 7,5 IV umgesetzt, worauf die M. in V gelöst wird. — Nach einer anderen Arbeitsweise mischt man 30 des wie oben aus I u. II erhaltenen Prodd. mit 20 oxydiertem III u. löst die M. in V. An Stelle der IV lassen sich auch *Fumar-*, *Itacon-*, *Citracon-*, *Citronen-*, *Crotonsäure* u. dgl. verwenden. Vgl. hierzu weiterhin auch A. P. 2 033 132 (C. 1936. II. 3365). (A. PP. 2 063 869 vom 23/3. 1932 u. 2 063 541 vom 14/12. 1931, beide ausg. 8/12. 1936.) SCHWECHTEN.

**Ernst Teschen**, Planegg b. München, Herstellung von farbigen Überzügen o. dgl. auf Unterlagstoffen unter Verwendung von bestimmten Zwischenmassen, dad. gek., daß auf die erhärtete Zwischenmasse feste farbige Körper z. B. Blutstein, gefärbte Massen aus Phenol-Formaldehydkondensationsprodd. oder gehärtetem Casein aufgerieben u. der entstandene Überzug poliert u. lackiert wird. (D. R. P. 637 423 Kl. 75 c vom 22/7. 1934, ausg. 28/10. 1936.) BRAUNS.

**Deutsche Celluloid-Fabrik**, Deutschland, *Plastische und Überzugsmassen*. Man behandelt Kondensationsprodd. aus Carbaminsäureestern u. CH<sub>2</sub>O mit Filmbildern, z. B. natürlichen oder künstlichen Harzen, Cellulosederiv. usw., gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmitteln. — Z. B. vermischt man 100 (Gewichtsteile) eines nach dem Verf. des F. P. 803428 (C. 1937. I. 734) erhaltenen Kondensationsprod. aus n-Butylurethan u. CH<sub>2</sub>O mit 200 einer Lsg., die zu gleichen Teilen aus Solventnaphtha u. einem Kunstharz aus Octylphenol u. Aldehyd besteht. Die M. ergibt auf Holz einen glänzenden Lackfilm. (F. P. 803 427 vom 13/3. 1936, ausg. 30/9. 1936. D. Prior. 13/3. 1935.) SARRE.

**Röhm & Haas Co.**, übert. von: **Herman Alexander Bruson und Lloyd W. Covert**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Herstellung von Harzen oder balsamähnlichen Stoffen*. Man erhitzt Perhydroverbb. mehrkerniger mehrwertiger Phenole (*perhydriertes β,β-Bis-(p-Oxyphenyl)-propan (I)*, *perhydriertes Bis-(p-Oxyphenyl)-dimethylmethan*, *perhydriertes δ,δ-Bis-(p-Oxyphenyl)-äthan*, *perhydriertes 1,1-Bis-(p-Oxyphenyl)-cyclohexan*, *perhydriertes Bis-(p-Oxyphenyl)-methan* u. dgl.) allein oder mit organ. Carbonsäuren (*Milchsäure*, *Fettsäuren*, wie *Propion-*, *Öl-*, *Stearinsäure*, ferner *Croton-*, *Glykol-*, *α-Oxyisobuttersäure*, *Naphthensäuren*, *Harzsäuren*, *Phthal-*, *Bernstein-*, *Malein-*, *Adipinsäure*) oder ihren Anhydriden, gegebenenfalls in Ggw. von Veresterungskatalysatoren. Während der Rk. können fette Öle, wie *Lein-*, *Holz-*, *Sojabohnen-*, *Ricinöl* usw. zugegeben werden. Die physikal. Eig. der Harze können dadurch weitgehend verändert werden. — Eine Mischung aus 50 g I u. 60 g Propionsäureanhydrid wird 5—6 Stdn. auf 100° erhitzt u. darauf 1 Stde. am Rückfluß gekocht. Man dest. die Propionsäure ab u. dest. den Rückstand im Vakuum. Man erhält ein farbloses, viscoses Öl (Kp. 200 bis 205°/1,5 mm), das sich als *Weichmacher* für Celluloseester eignet. (A. P. 2 068 634 vom 27/10. 1934, ausg. 19/1. 1937.) SCHWECHTEN.

**Plaskon Co., Inc.**, Delaware, Del., übert. von: **James L. Rodgers jr.**, Toledo, O., V. St. A., *Formen harzhaltiger Massen*. Man verarbeitet in der Hitze härtbare Harnstoff-Formaldehyd-Rk.-Prodd. bei einer Temp. unter 95° zu einer glaserkittartigen M., bringt diese noch warme plast. M. in heiße Formen u. überführt die unter Hitze u. Druck geformten Gegenstände in den unlösl. u. unschmelzbaren Zustand. (A. P. 2 056 436 vom 25/2. 1932, ausg. 6/10. 1936.) SCHLITT.

**Jean Pellé und Claude De Jarny**, Frankreich, *Formen von Phenol-Aldehydharzen durch Gießen*. Man setzt den Harzen zur Erhöhung der Elastizität ein Lactid zu, z. B. das *Lactid der α-Oxypropionsäure* u. zur Vermeidung des Nachdunkelns *Chloral*. Die zu verwendenden Formen können mittels Galvanoplastik nach dem Modell hergestellt werden. (F. P. 802 808 vom 1/6. 1935, ausg. 16/9. 1936.) SARRE.

**B. F. Goodrich Co.**, New York, übert. von: **George Oenslager**, Akron, O., V. St. A., *Formen zur Verformung von Gips, Zement, synthet. Marmor*, bestehend aus einem Gel aus hochpolymerem, d. h. in üblichen Lösungsm. unl. *Polyvinylchlorid (I)*, das in der mehrfachen Menge eines nicht flüchtigen Weichmachers in der Wärme gel. wurde, evtl. unter Zusatz von etwas Wachs. Statt I kann man auch *Cellulosenitrat* oder *-acetat* verwenden. (A. P. 2 048 808 vom 20/4. 1935, ausg. 28/7. 1936.) PANKOW.

**Ellis-Foster Co.**, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Glimmerplatten*, bestehend aus Glimmerschuppen, die mit Harnstoff-CH<sub>2</sub>O-Harz verkittet sind. Z. B. gibt man zu 120 (Gewichtsteilen) 40%<sub>0</sub> ig. wss. CH<sub>2</sub>O 30 Harnstoff u. 3 Phthalsäure, läßt stehen, erhitzt dann auf 95°, überzieht mit der so entstandenen sirupösen Lsg. die eine Seite der Schuppen, ordnet sie zu einer Schicht, daß sie sich überlappen, trocknet die Schicht, legt 4 solcher Schichten aufeinander u. preßt den Stapel bei 120°. (A. P. 2 057 672 vom 3/9. 1924, ausg. 20/10. 1936.) SARRE.

**Standard Oil Co.**, übert. von: **Ernest E. Follin**, Chicago, Ill., *Verschußmasse für Behälter*, insbesondere solche, die Nahrungsmittel enthalten, bestehend aus einer *Kautschuklsg.* mit vorzugsweise *Petroleumnaphtha* als Lösungsm., die geringe Menge eines „Neutralisierungsmittels“ (I) enthält, das eine Veränderung des Aromas der Nahrungsmittel verhindert. Als solches I eignen sich *Phenol*, *α-*, *β-Naphthol*, *Resorcin*, *Catechol*, *Pyrogallol*, *Phloroglucin*, *Aminophenol*, *-naphthol*, *o-*, *m-* oder *p-Benzylaminophenol*, *Phenylaminophenol*, *o-*, *m-* oder *p-Methylaminophenol*, *Naphthylamin*, *Phenylendiamin*. Der Mischung können *Harze*, *Cascin*, *Schellack*, *Paraffinwachs*, *Gelatine* zugesetzt werden; statt *Kautschuk* kann auch ein *Kunstharz* verwendet werden. (A. P. 2 013 343 vom 12/2. 1932, ausg. 3/9. 1935.) PANKOW.

**Pfenning-Schumacher-Werke G. m. b. H.**, Wuppertal-Barmen (Erfinder: **Max Landecker**, Wuppertal-Barmen), *Herstellung eines hellfarbige, durchsichtige Preßkörper ergebenden Caseins*, dad. gek., daß man Casein (I) in der Wärme mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  allein oder im Gemische mit A. bis zur Fettfreiheit extrahiert. Man erhält nicht verfärbtes I. (D. R. P. 641 531 Kl. 39 b vom 14/6. 1933, ausg. 5/2. 1937.) SARRE.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**M. I. Farberow**, *Gummi als Antikorrosionsmaterial und seine Anwendung für chemische Apparaturen*. Überblick: Tabelle der Beständigkeit von Gummi gegenüber verschied. Chemikalien, Ausführungsformen der Gummi auskleidungen von App., Verwendung von Kautschuk u. dessen Derivv. in korrosionsverhindernden Überzügen u. Lacken, Beschreibung einiger mit Gummi gegen Korrosion geschützter App.-Teile. (Chem. Apparatebau [russ.: Chimitscheskoje Maschinostrojenije] 5. Nr. 6. 39—46. Nov./Dez. 1936.) R. K. MÜLLER.

**S. L. Talmud und W. A. Komarow**, *Übersicht der Arbeiten über die kolloid-chemischen Eigenschaften von Natriumdivinylpolymeren*. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlennosti] 1936. 1206—13. 1320—28. Dez.) SCHÖNFELD.

**Rubatex Products Inc.**, übert. von: **Dudley Roberts**, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von porösem Kautschuk*. Man mastiziert Kautschuk, lagert ihn zur Rückgewinnung des Nerves, entfernt die eingeschlossene Luft durch Walzen zwischen aufeinanderfolgenden, enger gestellten Walzen, worauf eine akt. Kohle eingemischt wird, die zunächst entgast ist u. danach wieder ein indifferentes Gas absorbiert hat, worauf der Kautschuk unter Expandieren vulkanisiert wird. Das Vulkanisat kann zur Entfernung unangenehmer Geruchsstoffe im Vakuum oder mit  $\text{SO}_2$  oder  $\text{Cl}_2$  behandelt werden. (A. P. 2 067 020 vom 3/4. 1934, ausg. 5/1. 1937.) PANKOW.

**Francis Norman Pickett**, London, *Herstellung von Kautschukpreßkörpern*. Kautschuk wird zweckmäßig vorvulkanisiert, gepulvert, mit ca. 3% Diphenylguanidin oder anderen Guanidinderivv. in Pulverform gemischt. Hierauf wird Kautschukpulver, das zu verschied. Härtegraden vulkanisiert ist, nacheinander in eine Form gegeben u. die M. in der Hitze gepreßt. Man kann auch Bakelitpulver zusätzlich in die Form geben, auch Ruß, Schleifkörner oder Gleitschutzmaterial zuzumischen. Herst. von Ziegeln, Fußbodenbelag, Pflastermaterial. (A. P. 2 066 798 vom 9/11. 1934, ausg. 5/1. 1937. E. Prior. 16/11. 1933.) PANKOW.

**Alois Wötzl jr.**, Linz a. d. Donau, *Gummierung von Hochdruckschläuchen*. Als erste Gummierungsschicht wird eine Mischung aus Bzl., Rohkautschuk (I) u. Ocker, als zweite eine solche aus Bzl., I u. Pudergraphit aufgebracht. (Oe. P. 148 130 vom 4/10. 1934, ausg. 28/12. 1936.) PANKOW.

**Henri Kira de Bellagio**, Frankreich, *Herstellung von künstlichem Kautschuk*. Man versetzt ein Gemisch von einem Kohlenhydrat u. KW-stoff mit etwas natürlichem oder künstlichem Kautschuk u. einem Katalysator u. behandelt das Ganze portionsweise mit HCl, wäscht die erhaltene M. aus u. trocknet sie. Z. B. rührt man ein Gemisch von 10 kg in 3 kg  $\text{H}_2\text{O}$  gelöstem Zucker u. 6 kg Petroleum (I) 50 Stdn. bei etwa 50°, gibt 1 kg in 2 kg I gelösten Kautschuk hinzu, rührt wieder 30 Stdn. u. versetzt dann mit 0,5  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  u. hierauf in 5 Portionen während 20 Stdn. im ganzen mit 1 kg konz. HCl, die steigend im ganzen mit etwa 1 kg  $\text{H}_2\text{O}$  verd. ist. Die erhaltene viskose weiße M. wird wiederholt mit kaltem W. ausgewaschen u. bei nicht über 30° getrocknet. (F. P. 804 723 vom 26/7. 1935, ausg. 31/10. 1936.) SARRE.

**Boston Blacking Co. (France)**, Frankreich, Seine-et-Oise, *Geruchlosmachen polymerisierter Halogenbutadiene* durch Extrahieren der Geruchsstoffe mit Lösungsm., wie einwertigen aliph. Alkoholen, gesätt. aliph. oder cycl. KW-stoffen, Äthern, Naphtha, wobei man das Polymerisat derart mechan. bearbeitet, daß immer neue Flächen der Wrkg. des Extraktionsmittels ausgesetzt werden. (F. P. 46 737 vom 26/11. 1935, ausg. 10/8. 1936. A. Prior. 3/12. 1934. Zus. zu F. P. 797 084; C. 1937. I. 1039.) PANKOW.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Wallace H. Carothers**, **Arnold M. Collins** und **James E. Kirby**, Wilmington, Del., *Polymerisieren von Chlor-2-butadien-1,3* in Ggw. anderer Butadiene, wie *Dimethyl-2,3-butadien-1,3*, *Isopren*, *Butadien*, *Brom-2-butadien-1,3*, *Heptyl-2-butadien-1,3*, *Äthyl-2-butadien-1,3*, *Methyl-1-butadien-1,3*, *2,3-Diäthylbutadien-1,3*, *Octadien-3,5-cyclopentadien*, das Isomere des Cyclo-

hexadiens mit konjugierter Doppelbindung, *Dimethyl-1,1-butadien-1,3*, *Phenyl-, Methoxy-, Athoxy-, Butoxy-2-butadien-1,3*. (A. P. 2 066 329 vom 6/2. 1935, ausg. 5/1. 1937.) PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Wallace H. Carothers und Arnold M. Collins, Wilmington, und James E. Kirby, Arden, Del., V. St. A., *Polymerisieren von Halogen-2-butadien-1,3*, wie Chlor-, Brom- oder Jod-2-butadien-1,3 mit Vinylverb., wie Vinylacetat, -formiat, -butyrat, -benzoat, -oleat, -chloracetat, -chlorid, -naphthalin, Styrol, Allylchlorid, Divinylbenzol, Vinylchlorbenzol, Vinylanisol, Vinyl-äthyl-, -butyl-, -oleyläther, Divinyläther, Vinyl-β-chloräthyläther, Vinylphenyläther, Vinylacetylen, Vinylmethyl-, -äthylacetylen, Divinylacetylen, Vinyläthinyldimethylcarbinol  $[\text{CH}_2:\text{CH}:\text{C}\equiv\text{C}:\text{C}(\text{OH}):(\text{CH}_2)_2]$ . Man kann die Vinylverb. zu dem Chlorbutadien vor oder während der Polymerisation geben u. auch Harze, Cellulosederiv., Weichmacher, trocknende Öle zusetzen. Die Polymerisate stellen viscose Öle, plast. Massen, kautschukartige Massen, zähe oder spröde Harze dar. Die kautschukartigen Polymerisate werden nicht hart, während die Halogenbutadiene allein, wenn man mehr als 20–40% der Gesamtmenge polymerisiert, zu harten Prodd. polymerisieren. Die Mischpolymerisate können halogeniert oder mit Halogenwasserstoff behandelt werden. (A. P. 2 066 330 vom 25/1. 1936, ausg. 5/1. 1937.) PANKOW.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Wallace H. Carothers und Arnold M. Collins, Wilmington, Del., und James E. Kirby, Arden, Del., V. St. A., *Polymerisieren von Halogenbutadien*, wie Chlor-, Brom- oder Jod-2-butadien-1,3, zusammen mit polymerisierbaren Verb. mit einer C:C-Bindung, wie Acrylsäurenitril, Methacrylsäurenitril, Methylvinylketon, Benzalacetone, Äthylfumarat, -acrylat, Methylmethacrylat, Methacrylat, Acrolein, Crotonaldehyd, Äthylvinylketon, Methylpropenylketon, Methylisopropenylketon, Phenylvinylketon, Äthylidenacetone, Zimtsäurealdehyd, Amylacrylat, Butylacrylat, Propylmethacrylat, Äthylmaleat, Methylitaconat, Zimtsäure-äthylester, Methylcrotonat, Maleinsäureanhydrid, Isobutylmethacrylat, Stearyl-, Naphthenyl-, Abietyl-, Cyclohexyl-, Phenylmethacrylat, β-Dimethylaminoäthyl-, β-Piperidyl-äthyl-, β-Dicyclohexylaminoäthylmethacrylat. Die Mischpolymerisate können halogeniert oder mit Halogenwasserstoff behandelt werden. — Man erhitzt 20 (Teile) Chlor-2-butadien-1,3, 20 Methylvinylketon u. 0,4 Benzoylperoxyd 5 Std. auf 60–75° u. dest. bei Unterdruck. Man erhält 20 Monomeres, 2 Chlor-4-(oder -5)-tetrahydro-1,2,3,6-acetophenon u. 17 einer weichen kautschukartigen Masse. (A. P. 2 066 331 vom 25/1. 1936, ausg. 5/1. 1937.) PANKOW.

United States Rubber Products Inc., New York, *Weichmacher für thermoplastisches polymeres Chlor-2-butadien-(1,3)*, bestehend aus Triarylphosphaten (Triphenyl-, -kresyl-, -naphthylphosphaten oder deren Mischungen) oder Dialkylphthalaten (Dimethyl-, -äthyl-, -butyl-, -amylphthalat oder deren Mischungen) evtl. zusammen mit Kautschuk u. a. Stoffen in Mengen von 3–35%; Polymerisation des Chlorbutadiens in Ggw. der Phosphate führt zu keiner weichmachenden Wirkung. Kautschukweichmacher wie Wachs, Pech, Harz, Öl, Teer, wirken nur in der Wärme als Weichmacher. (E. PP. 457 310 u. 457 311 vom 4/5. 1936, ausg. 24/12. 1936. A. Prior. 4/5. 1935.) PANKOW.

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

Heinrich Wienhaus und Tara Chand Rajdhan, *Zur Chemie der ätherischen Öle*. 1. *Untersuchung des Öls von Skimmia laureola*. Für selbstdest. Öle aus Blättern u. Zweigen von *Skimmia laureola Hook fil.* (K a s c h m i r) geben Vff. folgende Eig. an: Mit W. über freiem Feuer dest. Öle.  $D^{15}$  0,8876 u. 0,8875;  $n_D^{20} = 1,4726$  u. 1,4715;  $\alpha_D = -20^\circ 22'$  u.  $-20^\circ 51'$ ; SZ. 0; VZ. 128,8; Estergeh. 45,1%. — Mit W.-Dampf dest. Öl.  $D^{15}$  0,8969,  $D^{20}$  0,9220;  $n_D^{20} = 1,4647$  u. 1,4757;  $\alpha_D = -1^\circ 42'$  u.  $-4,1^\circ$ ; SZ. 0,9 u. 3,7; VZ. 181,2 u. 195,0; Estergeh. 63,4% u. 68,2%; VZ. 247,0 u. 244,5; Alkoholgeh. 18,8 u. 13,0. — Das Öl wurde im Vakuum fraktioniert u. auf seine Bestandteile untersucht. In den niedersd. Fraktionen wurden nachgewiesen: δ-α-Pinen (Kp. zwischen 155 u. 162°;  $D^{20}$  0,8467;  $n_D^{20} = 1,4662$ ;  $\alpha_D^{20} = +26^\circ 25'$ ), welches geringe Mengen eines bei 102° schm. Nitrosochlorids u. bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pinonsäure (F. des Semicarbazons 204°) gab u. in der Hauptsache δ-β-Phellandren (Kp. 168–170°;  $D^{20}$  0,830;  $n_D^{20} = 1,4706$ ;  $[\alpha]_D = +17,87^\circ$ ), welches durch das Nitrit, F. 97–98°, u. Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Tetrahydrocuminaldehyd (F. des Semicarbazons 204–205°) u. zu 1-Isopropylcyclohexanon-(4) (F. des Semicarbazons

187°) identifiziert wurde. — Die mittleren Fraktionen des Öls deuteten durch Geruch u. physikal. Konstanten auf *Linalool* u. *Linalylacetat*; ersteres wurde nachgewiesen durch das *Phenylurethan*, F. 65°, u. das  $\alpha$ -*Naphthylurethan*, F. 53°, letzteres durch Identifizierung der Verseifungsprodd. (*Essigsäure* u. *Linalool*); die Anwesenheit von *Linalool* wurde durch das Verh. der betreffenden Fraktion gegen Ameisensäure bestätigt (Nachw. von  $\alpha$ -*Terpineol* nach dem Behandeln mit Ameisensäure). — In den bei 5 mm Druck zwischen 100 u. 140° sd. Anteilen wurde *Azulen* nachgewiesen (*Pikrat* vom F. 118°), ferner *Bergapten* (F. 188°). — Die Estersäuren erwiesen sich als *Essigsäure*, welche vorwiegend an *Linalool* gebunden ist. — Der Geh. an *Linalylacetat* beträgt etwa 63%, der Geh. an *Terpenen* etwa 13%. (J. prakt. Chem. [N. F.] 147. 113—23. 2/10. 1936.) ELLMER.

A. Loesche, *Zur Kenntnis des „Latschenkieferöles“ (Ol. pini pumilionis)*. Die W.-Dampfdest. von Latschenkieferenzweigen aus dem Lermooser Alpengebiet (Tirol) lieferte im Mai 0,03%, im Mai—Juni 0,05%, im August—Oktober 0,075% äther. Öle. — Die physikal. Eigg. unterscheiden sich je nach den Wachstumsperioden:

	D. <sup>20</sup>	$\alpha_D$	$n_D^{20}$	Estergeh.	l. in 90% A.
Mai (junge Triebe) . . . . .	0,8782	— 10° 9'	—	11,16%	1 : 4,5
Mai (Zweige) . . . . .	0,8752	— 13°	—	9,24%	1 : 5,5
Juni (Zweige) . . . . .	0,8718	— 14° 9'	1,47680	7,5 %	1 : 5,4
Juli (Zweige) . . . . .	0,8707	— 8° 5'	1,47760	5,2 %	1 : 5
August (Zweige) . . . . .	0,8700	— 8° 45'	—	5,2 %	1 : 6
September/Oktober (Zweige)	0,8732	— 6° 7'	1,47790	5,28%	1 : 7

Öle verschied. Wachstumsperioden unterscheiden sich im Geruch u. in der baktericiden Wirkung. (J. prakt. Chem. [N. F.] 147. 75—77. 2/10. 1936.) ELLMER.

Georg Bosson, *Zur Geschichte der Parfümerien und ihrer Gewinnung*. Kurze Übersicht über die Entw. der Verwendung von natürlichen Riechstoffen u. ihre Hauptvertreter. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 77. 65—66. 27/1. 1937.) ELLMER.

—, *Herstellung von Haarwässern*. Vorschriften für Kopfwässer aus Pflanzendrogen, ferner für desinfizierende u. schäumende Kopfwässer. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 75. 101—04. 20/2. 1937.) ELLMER.

Jaroslav Hojka, *Mittel zum Trockenhalten der Gesichtshaut*. Vorschriften für Gesichtswässer u. Cremes. (Československý Mydlář Voňavkář 14. 124. 1936.) SCHÖNF.

Profumerie Satinine Usellini & C., Mailand, *Klare, wässrige Bergamotteöl-lösung*. Man mischt 1 kg Bergamotteöl mit 2 l A. u. setzt bis zum Beginn des Trübwerdens W. zu. Durch Zusatz von 50 g MgCO<sub>3</sub> u. CaCO<sub>3</sub> u. Filtration wird die Mischung geklärt. (It. P. 337 621 vom 24/7. 1933.) MÖLLERING.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Rodleben, Anhalt (Erfinder: Stephan Morgenstern, Berlin-Charlottenburg), *Haarbehandlungsmittel, Haarlegemittel, Haarkräuselbüssigkeiten u. dgl.* Verwendung von durch Red., bes. katalyt. Hochdruckred. natürlich vorkommender Harze bzw. Harzsäuren erhältlichen Prodd. mit vornehmlich alkoh. Charakter, für sich oder im Gemisch, wobei die Red.-Prodd. in Form der Äther oder Ester mit beliebigen organ. Säuren verwendet werden können. (D. R. P. 640 018 Kl. 30h vom 6/10. 1935, ausg. 1/2. 1937.) ALTPETER.

Arthur Applin, *Cold cream*. Ch. ed. London: Hurst & B. 1937. (287 S.) 2 s. 6 d.

## XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

W. Paar, *Rohzuckerwert (Rohwertersterzeugnis), Verbrauchszuckerwert (Weißzuckerwert) und Ausbeutegrad (Rendement)*. Erklärung der Begriffe. (Dtsch. Zuckerind. 62. 145—47. 6/2. 1937.) MICHEL.

Ed. Pšenička, *Elastische Durchflusseinlage für Diffuseure*. Beschreibung u. Zeichnung im Original. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 61 (18). 191—92. 12/2. 1937.) Gd.

O. Spengler und E. Horn, *Die Brauchbarkeit von Filtertüchern aus heimischen Rohstoffen bei der Filtration von I. Saturationssäften*. Verss. ergaben, daß bei geeigneter Auswahl der Gewebe Filtertücher aus heim. Rohstoffen mit Erfolg an Stelle von Baumwoll- u. Jutetüchern verwendet werden können. (Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. 87. 8—22. Jan. 1937. Berlin N 65, Inst. f. Zuckerindustrie.) GROSZFELD.

**K. Šandera**, *Über die Verwendung von Kollaktivität in der Zuckerfabrikation*. Beschreibung von Herst. u. Verwendung des Adsorptionsmittels. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 61 (18). 185—91. 12/2. 1937.) GROSZFELD.

**Jiří Vondrák**, *Weiteres Studium über die Wirkung des Festtretens ausgelaugter eingesäuerter Schnitzel*. (Vgl. C. 1936. I. 4819.) In der Mehrzahl der Fälle wirkte sich das Festtreten der Schnitzel in den Gruben durch Verringerung des Gewichtsverlustes aus. Die festgetretenen Schnitzel hatten meist besseres Aussehen, waren weniger klebrig u. enthielten auch weniger fl. Säuren als die bloß eingestreuten. Auch auf die Erhaltung der Nährstoffe war das Festtreten meist günstig. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 61. (18.) 177—80. 5/2. 1937.) GROSZFELD.

**G. G. Richardson**, *Eine vorläufige Untersuchung über die Beziehung des Stickstoffs zu Ernteertrag und Saftqualität bei der Waiakea Mill Company*. (Rep. Ass. Hawaiian Sugar Technologists 15. 61—67. 19/11. 1936.) MICHEL.

**Leon J. Rhodes**, *Die Siebung von Bagasse für Vakuumfilter*. Zusammenstellung von Erfahrungen bei der Gewinnung von Bagassesiebmehl in verschied. Fabriken. (Rep. Ass. Hawaiian Sugar Technologists 15. 207—11. 19/11. 1936.) MICHEL.

**J. G. Davies**, *Das Verfahren der fraktionierten Scheidung und des doppelten Erhitzens in Caymanas, Jamaica*. Bericht über prakt. Erfahrungen. Der Phosphatgehalt des Saftes hat wenig Einfl. auf die Wirksamkeit des Verfahrens. (Int. Sugar-J. 39. 67. Febr. 1937. Trinidad, Imp. College of Tropical Agriculture.) GROSZFELD.

**H. S. Harkness und S. S. Peck**, *Das „Decken“ von Handelszuckern*. An Hand theoret. Berechnungen wird dargelegt, wie man Füllmassen u. Abläufe bestimmter Reinheitsgrade derart verkochen kann, daß die Vakuumkocher in bezug auf ihr Fassungsvermögen besser ausgenutzt werden u. der Zuckerverlust in den Zentrifugen durch Auflsg. während des „Deckens“ nach dem neuen Verf. vergleichsweise geringer wird als beim Decken mit Wasser. (Rep. Ass. Hawaiian Sugar Technologists 15. 245—47. 19/11. 1936.) MICHEL.

**B. S. Southwick**, *Schwefelung*. Der geschwefelte Saft ergab einen schneller kochenden Dicksaft u. leichter kochende Füllmassen. Die verbesserte Klärung des Saftes wirkte sich in der Abnahme des Vol. des Schlammes auf den OLIVER-Filtern aus; sie arbeiteten ohne jede Störung u. lieferten einen schönen dicken Filterkuchen, der sich leicht auswaschen läßt u. schnell trocknet. Außerdem wurde eine erhöhte Filtrationsgeschwindigkeit u. eine Verbesserung in der Farbe des Zuckers gefunden. Der zu den Verss. benutzte Schwefelofen wird eingehend beschrieben. (Rep. Ass. Hawaiian Sugar Technologists 15. 203—06. 19/11. 1936.) MICHEL.

**W. Dörfeldt**, *Kartoffelstärke und deren Veredelungsprodukte*. Übersicht. (Chemiker-Ztg. 61. 113—15. 3/2. 1937. Berlin.) GROSZFELD.

**Gerhard Knoblich**, *Über ein neues Verfahren zur Reinigung von Stärkemilch und zur Gewinnung des Kartoffelstärke*. (Vgl. C. 1936. I. 909.) Beschreibung einer mechan. Verbesserung des früheren App. für fruchtwasserreiche Kartoffelmilch. Einzelheiten im Original. (Z. Spiritusind. 60. 17. 21/1. 1937.) GROSZFELD.

**Louis Satler und F. W. Zerban**, *Bestimmung von Asche in Rohrmelassen*. Krit. Besprechung einiger Literaturangaben über Berechnung des Aschengeh. aus der Leitfähigkeit. (Int. Sugar-J. 39. 66. Febr. 1937. New York, Sugar Trade Labor.) GD.

**Ferdinand Sichel Komm.-Ges.**, Hannover-Limmer, *Herstellung von in kaltem Wasser klarlöslichen Stärken* (Dextrin), dad. gek., daß eine in kaltem W. quellende, in bekannter Weise hergestellte Stärke, sog. Quellstärke, in trockenem Zustande für sich oder in Ggw. von hydrolysierenden Stoffen bei etwa 120—140° während etwa 2—3 Stdn. erhitzt wird. — 100 kg Stärke werden mit 300 kg W. auf etwa 70° 1/2 Stde. erhitzt u. der fl. Stärkekleister zwischen mit Dampf geheizten Walzen oder in dünner Schicht auf heißen Platten getrocknet. Nach dem Mahlen wird das Prod. in geschlossenen Röstapp. unter der Einw. eines Luftstromes, der etwa 5 Vol.-% HCl-Gas enthält, etwa 2 Stdn. auf 120—125° erhitzt. Man erhält ein rein weißes Pulver. (D. R. P. 641 752 Kl. 89k vom 5/10. 1928, ausg. 12/2. 1937.) M. F. MÜLLER.

## XV. Gärungsindustrie.

**W. Lohmann**, *Vorsicht beim Möslingerverfahren*. Prakt. Angaben, bes. zur Vermeidung einer Überschönung. (Dtsch. Destillateur-Ztg. 58. 74. 11/2. 1937.) GD.

—, *Die Herstellung von Fruchtweinen*. Bericht über Herst.-Vers. von Fruchtwein aus Erdbeeren, Stachelbeeren, Loganbeeren u. Himbeeren unter Vergärung mit natürlichen u. Reinhefen, unter Zusatz von Rohrzucker, Invertzucker u. Glucose als Süßungsmitteln; Einzelheiten im Original. Nachpressen aus Loganbeeren vergären ohne Zusatz nur bis D. 1,060, bei Zusatz von NH<sub>4</sub>-Phosphat bis D. 1,015. N-Nährstoffe begünstigen die Gärung am meisten, Ca- u. Mg-Salze hemmten etwas. Mit Ausnahme von Fleischextrakt waren die Zusätze nur von geringer schädlicher Wrkg. auf den Geschmack der Weine. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 16. 140—45. Jan. 1937.) GROSZELD.

**Paul Ruttkay**, *Die Verwendung von Bakteriennährstoffen in Essigbildnern*. Hinweis auf *Acetopep* von FRINGS. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 16. 147. Jan. 1937.) GROSZELD.

**B. D. Hartong**, *Die koagulierbaren und die kälteempfindlichen Eiweißkörper*. Unter Eiweißkörper werden hier die Biermicellen, also die Eiweiß-, Kieselsäure-, Gerbstoff- usw. Adsorptionsverb. verstanden. Mit Hilfe von Ammoniumsulfat gelingt die Trennung der koagulierbaren u. der kälteempfindlichen Eiweißstoffe voneinander, worauf eine Meth. zur Best. der Kälteempfindlichkeit von Bieren aufgebaut wird. Die Vers. ergaben, daß die Kälteerübung ein Koazervationsvorgang ist u. die Kälteempfindlichkeit von dem nativen Globulin der Gerste herbeigeführt wird, so daß sie wahrscheinlich als Sorteneig. der Gerste angesehen werden muß. Ausführliche Darst. der Best.-Methode. (Wschr. Brauerei 54. 33—36. 30/1. 1937. Amersfoort.) SCHINDLER.

**M. Fagon**, *Die flüchtige Säure von Essig*. Vf. gibt 5 cem Essig in den App. von PARNAS u. WAGNER u. titriert 200 cem Destillat mit 1/20-n. NaOH (soude) gegen Phenolphthalein. Nichtfl. Säure durch Abzug des Wertes von der direkt titrierten Gesamtsäure. Zusätze von HCl (7 g/l), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (11 g/l), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (10 g/l), HNO<sub>3</sub> (12 g/l) gingen nicht, auch nicht mechan., in das Destillat. (Bull. Pharmac. Sud-Est 40. 535—37. Dez. 1936.) GROSZELD.

**Wilhelm Knappe**, Mettingen, Westf., *Herstellung von Preßhefe* durch Ernährung mit erhöhten N- u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Mengen, dad. gek., daß man die Hefe bei Temp. unter 16° in einer zuckerhaltigen Nährsg., der durch Aufschließen von eiweißreichen Pflanzenstoffen mit 1—10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gewonnene lösl. N-haltige Nährstoffe zugesetzt werden, heranzüchtet u. die fertige Hefe gegebenenfalls einer Nachbehandlung in einer Nährsg., die durch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aufgeschlossene Eiweißstoffe, K-Verb., einen Überschuß von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. gegebenenfalls Maltose enthält, bei Temp. unter 14° unterwirft, wobei in jeder Stufe zur Einstellung u. Aufrechterhaltung des erforderlichen Säuregrades H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> verwendet wird. (D. R. P. 641 753 Kl. 6 a vom 10/3. 1933, ausg. 12/2. 1937.) SCHIND.

**N. V. Internationale Suiker en Alcohol Co., International Sugar and Alcohol Co.**, „Isaco“, Haag, *Entfernen der Stickstoffbasen aus Alkoholdestillationsprodukten*. Die aus der Maische bzw. Schlempe stammenden, bei der A.-Dest. mit hinübergelassenen Stickstoffbasen werden durch Zusatz von Furfurol oder solches enthaltenden Lsgg. zur Maische in dieser gebunden, so daß reiner A. dest. werden kann. Z. B. werden 2—2,5 g Furfurol je cbm Maische mit 10% A. zugesetzt. (E. P. 459 839 vom 24/8. 1936, ausg. 11/2. 1937. D. Prior. 22/8. 1935.) SCHINDLER.

**Bernard Dixon**, Luton, Bedfordshire, England, *Lagern von Bier*. Das Lagerfaß wird zunächst nach Füllen mit W. unter Hopfenzusatz während des W.-Ablassens mit CO<sub>2</sub> gefüllt. Sodann wird das Bier ohne Berührung mit der Luft in das mit CO<sub>2</sub> gefüllte Faß geschlaucht u. gegebenenfalls unter Zusatz von Klärmitteln mechan. oder mittels CO<sub>2</sub>-Einblasen gerührt. Zusatz von SO<sub>2</sub> oder deren Salzen ist vorgesehen. Vorrichtung. (E. P. 459 577 vom 9/4. 1936, ausg. 4/2. 1937.) SCHINDLER.

**Louis Anton Freiherr von Horst**, Coburg, *Hopfen von Bierwürze*. Verwendet werden ein Hopfenextrakt frei von oder arm an Tannin, jedoch die wertvollen Hopfenharze u. -öle enthaltend (I), u. ein Extrakt mit hohem Tanningeh., aber arm an Harzen u. Ölen (II). Es wird nun die Würze zunächst mit I u. dann mit II gekocht oder umgekehrt. Oder es werden in der angeführten Art eine oder mehrere Fraktionen von I oder II nacheinander oder miteinander verwendet. I kann ein A.- oder A.-A.-Extrakt, II ein W.-Extrakt sein. Z. B. werden 100 hl Würze zuerst 1 Stde. mit 4 kg I u. dann 1 Stde. mit 6 kg II gekocht. (E. P. 459 708 vom 28/9. 1936, ausg. 11/2. 1937.) SCHIND.

**Morris Victor Rosenbloom**, *The liquor industry; a survey of its history, manufacture, problems of control and importance*. 1937 ed. Braddock, Pa.: Ruffsdales Distilling Co. (105 S.) 8°.

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

**Kurt Täufel**, *Zur Frage des Alterns der Lebensmittel.* (Vgl. C. 1935. II. 1273.) (Z. Volksernähr. 12. 20—21. 20/1. 1937. München, Univ. — C. 1936. I. 1532.) GD.

**K. Hassebrauk**, *Die Ergebnisse der Getreiderostforschung der letzten 10 Jahre.* Sammelbericht: 633 Literaturlisten. (Forschungsdienst 2. 503—17. 568—81. 1936. Braunschweig.) GROSZFELD.

**D. Breese Jones, M. J. Horn und Chas. E. F. Gersdorff**, *Der Selen- und Cystingehalt einiger Hydrolyseprodukte des Klebers aus giftigem Weizen.* Kleber aus giftigem, auf Se-haltigem Boden gewachsenem Weizen wurde 3 Stdn. mit Pepsin digeriert. Die abgetrennte Flockung enthielt kein Selen u. Cystin. Die bei  $pH = 6,2$  vorgenommene Fällung machte 11,5% des Klebers aus u. enthielt 58% des Gesamtselen u. 10,5% des Cystin. Nach Entfernung der Aminodicarbonsäuren aus dieser Fraktion enthielt der Rückstand das restliche Selen. Die eingedampften Filtrate u. Waschlfl. enthielten nur Spuren. (Cereal Chem. 14. 130—34. Jan. 1937. Washington, D. C., U. S. Departm. of Agriculture.) HAEVECKER.

**J. W. Read und L. W. Haas**, *Backfähigkeit von Mehl in Abhängigkeit von gewissen enzymatischen Einflüssen. III. Gereinigte Amylase und die relative proteolytische Kraft stärke-spaltender Mittel.* (II. vgl. C. 1936. I. 3931.) Die Meth. der fraktionierten Fällung ist zur Reinigung diastat. Präpp. von ihren proteolyt. Begleitstoffen ungeeignet. In dem Maße, in dem bei der Reinigung die diastat. Kraft steigt, wächst auch die proteolytische. Die durch diastat. Präpp. erzielte Backverbesserung ist ihrer proteolyt. Wrkg. zuzuschreiben. Wendet man äquivalente Mengen Proteinase an, die von der begleitenden Amylase durch Safraninfällung getrennt wurde, so erhält man die gleichen Backresultate. Große Mengen Proteinase, oder Glutathion bzw. Cystein-HCl, die die Mehlproteinasen aktivieren, führen zu völliger Teigverflüssigung. (Cereal Chem. 14. 58—73. Jan. 1937. Chicago, Illinois, W. E. LONG Co.) HAEVECKER.

**Friedrich Bothe**, *Ergebnisse der amerikanischen Konservenbakteriologie.* III.—VI. (Vgl. C. 1937. I. 1045.) Fortsetzung des Sammelreferates. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. 23. 677—78. 759—60. 810—11. 840—41. 31/12. 1936. Braunschweig.) GD.

**Donald K. Tressler**, *Gefrorene Früchte und Gemüse.* Statist. Angaben, Verwendungsarten, Nährwert u. a. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. 16. 133—35. Jan. 1937. Geneva, New York, State Agricultural Experiment Station.) GROSZFELD.

**H. O. Askew**,  *$pH$ -Werte und titrierbare Säure von Apfelsäften.* Die Titrationskurve von Apfelsaft verläuft genau so wie die von Apfelsäurelösungen. Die  $pH$ -Werte von Apfelsäurelsgg. u. von apfelsäurehaltigen Apfelsäften stellen sich mit steigender Acidität auf konstantes  $pH$  ein. In Ggw. von Puffersubstanzen liegen die  $pH$ -Werte von Apfelsaft höher als die von Apfelsäurelsgg. gleicher Titrationsacidität. (New Zealand J. Sci. Technol. 18. 131—36. Juli 1936. Nelson.) GRIMME.

**A. Beythien**, *Pektinfrage und Lebensmittelindustrie.* Sammelbericht über den Bau des Pektins, Prüfung u. Anwendungsarten. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 78. 49—53. 28/1. 1937. Dresden.) GROSZFELD.

**R. H. White-Stevens**, *Analytische Beobachtungen über die Veränderungen der Pektinsubstanzen und Zucker in Sellerie während der Kaltlagerung.* Die Kaltlagerung der Sellerieknollen erfolgte bei 32° F. Die genauen Unterss. ergaben keine klaren Beziehungen zwischen Pektinhydrolyse u. Kaltlagerung. Der Sucrosegeh. nimmt in der ersten Zeit zu, dann findet eine Abnahme unter Steigerung des Hexosegeh. statt. Gegen Schluß der Lagerung nehmen letztere wieder ab. Besten Gebrauchswert (auf Grund des Zuckergeh.) zeigten die Knollen bei einer Lagerzeit von 60—100 Tagen, dann nimmt der Nährwert rapid ab. (Scientific Agric. 17. 128—36. Nov. 1936. Macdonald College [Que.]) GRIMME.

**Wilhelm Roselius**, *Die Gewinnung von coffeinfreiem Kaffee.* Beschreibung der Anlage. Abb. von Einrichtungen, Verf. zum Coffeinentzug aus dem Kaffeegetränk. (Chemiker-Ztg. 61. 153—55. 17/2. 1937. Bremen.) GROSZFELD.

**W. S. Shaw**, *Die Stickstoffverteilung im Teeblatt.* Angabe über die in W. lösl. N-Verbb. in Blättern je nach Entw.-Stufe u. Stengeln sowie über das Glutelin als hauptsächlichste in W. unlösl. N-Form. Einzelheiten in Tabellen. (Unit. Planters' Ass. Southern India Tea sci. Dep. Bull. No. 7. 12 Seiten. 1934.) GROSZFELD.

**W. S. Shaw**, *Theotannin, ein Beitrag zur Teechemie. I. Theotannin in Beziehung zum grünen Blatt.* Zur Darst. des Theotannins (I) wird ein neues Verf., beruhend auf Ausziehen mit W., Eindampfen, Reinigen des Rückstandes mit Bzl., Ausziehen mit

Äthylacetat nach Salzzusatz u. Abscheiden mit Chlf. angegeben. Die Eigg. des so erhaltenen krystallin. I werden eingehend beschrieben. Zur Best. von I wird ein jodometr. Verf. von hoher Genauigkeit angegeben. Von Salzgelatinslg. wird I nur teilweise gefällt. Das Verhältnis der Äquivalente von Gesamtannin (jodometr.) zu so gefälltem Tannin ist bei Aufgüssen grüner Blätter konstant 1,481. Aus den Gesamtäquivalenten kann mit dem Faktor 0,955 direkt im mg I unter Vermeidung der Gelatinfällung umgerechnet werden. Zur Umrechnung der Knospe, des 1. u. 2. Blattes u. des Stengels sind verschied. Faktoren anzuwenden. Die Abänderung der  $KMnO_4$ -Meth. von PROCTER liefert ungenaue Ergebnisse. Für die Formaldehydmeth. werden Einzelheiten u. Umrechnungsfaktor angegeben. Die Periodizität im Geh. grüner Blätter an I wurde festgestellt, ebenso Rkk. der Tee-pflanze auf Umweltbedingungen in bezug auf I. Die Beziehung zwischen I u. Trockengewicht des Blattes werden an Zahlen u. als Diagramm gezeigt. Coffein-Theotannat wurde erstmalig aus Tee isoliert u. seine Bedeutung chem. u. technolog. dargelegt. I ist der wichtigste physiol. Bestandteil der Tee-pflanze; sein Zusammenhang mit der Bldg. der Wurzelstärke u. der Zellwand wird gezeigt. Auf die Inkonzanz in der Konst. von I wird hingewiesen: I wird als ein Gemisch von Tanninen angesehen, deren jedes einzelne denselben Fundamentalphenoltanninkomplex, gebunden an einen „prosthet.“ oder „Nichttanninkomplex“ von gewöhnlich aliphath. Natur enthält. Letzterer ist verantwortlich für Variationen in einzelnen Theotanninen. Proben von I, abgesehen von eigentlichen Konst.-Unterschieden, stellen keine konstanten Gemische dar. Der Zusammenhang zwischen Theotanninen u. Farbstoffen im Teeblatt wird besprochen. (Unit. Planters' Ass. Southern India Bull. No. 4 a. 62 Seiten. 1935. Madras.)

GROSZFELD.

**W. S. Shaw** und **K. B. W. Jones**, *Theotannin, ein Beitrag zur Teechemie*. II. *Theotannin in Beziehung zu schwarzem Tee*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach krit. Besprechung von früher zur Best. von Theotannin (I) in schwarzem Tee angegebenen Methoden geben Vf. jodometr. u. Methylenfaktoren für Umrechnung der Analysenergebnisse in Gehh. an lösl. Theotanninderiv. an. Analysenergebnisse einer großen Zahl von Teeproben aus Südindien, Ceylon u. Java nach dem jodometr. Verf. im Vgl. zu anderen (Tabellen). Der Oxydationsgrad spiegelt sich in den Analysenwerten wieder. Die jodometr. Meth. dient auch zur Verfolgung der Änderungen in den Red.-Werten von I während der Herstellung. Die wichtigsten Änderungen von I erfolgen in der Seitenkette des Moleküls. Angabe eines Verf. zur Best. des Standes der Oxydation, bes. auf verschied. Stufen der Herstellung. Prakt. alles I im grünen Blatt geht in den Aufguß aus dem erhaltenen schwarzen Tee über; es wird dabei nur in andere Form umgewandelt als Folge von Oxydation u. Verbindung. Angaben über Einflüsse der Herst. von schwarzem Tee auf die chem. Blattbestandteile. Gezeigt wird die Bldg. von Coffeitheotannat beim Verwelken u. auf die Bedeutung von Pektinkörpern sowie auf die Möglichkeit einer Bldg. von synthet. Peroxydase während des Welkens hingewiesen. Statt einer „Fermentierung“ befürworten Vf. die Bezeichnung „Oxydation“. Statt der Theorien über Bldg. von Tanninrot in Tanninbraun erklären sie die entsprechenden Änderungen auf Grund der Bldg. von Oxytheotannin u. Coffeinoxytheotannat unter Erörterung der Rolle der Pektinkörper dabei. Auch bei schwarzem Tee steht die Entstehung des Aromas im nahen Zusammenhang mit den Theotannin- u. den Pektinstoffen. Der Grad des chem. Welkens (chemical wither) ist in Verb. mit dem Tanningeh. des Blattes zu betrachten. Eine Beziehung zwischen Geh. an Trockenmasse des grünen Blattes u. seinem Geh. an I ermöglicht die Berechnung des erforderlichen Abwelkungsgrades, Angabe einer Tabelle. Zahlreiche weitere Einzelheiten im Original. (Unit. Plant. Bull. No. 4 b. 41 Seiten. 1935. Madras.)

GROSZFELD.

**Marcel Pichard**, *Die Verwertung der Kakaoschalen*. Vf. schlägt einen Ersatz für Kork aus zusammengepreßten Kakaoschalen zur Herst. von Isolierblöcken oder schalldämpfenden Blöcken vor. Als Bindemittel dient eine Lsg. von *Tylose*, die in kaltem W. lösl., beim Erhitzen koaguliert u. nicht gärfähig ist. (Bull. off. Office int. Cacao Chocolat 7. 23—29. Jan. 1937.)

GROSZFELD.

**A. J. J. van de Velde**, *Biochemische Eigenschaften von frischem und verdorbenem Fischfleisch*. Die Empfindlichkeit geeigneter Farbstoffe gegen Verdorbenheit (Methylenblau, Janusgrün, Azurufin) wird deutlich erhöht, wenn das Fischfleisch mit steriler Milch vermischt wird. Für Methylenblau verdient die Lsg. nach LOEFFLER den Vorzug. Durch Anwendung steriler Magermilch wird auch die mkr. Unters. nach dem abgeänderten Verf. von SKAR vereinfacht. Acetondispersionen sind bei ganz frischem Fleisch im UV-Licht wenig leuchtend. Aber schon bald nach Aufbewahrung bei noch

frischem Geruch beginnt die Farbe grün zu fluorescieren, nach 1 Tag bei 18° oder nach einigen Stdn. bei 37° wird sie grün, verursacht durch koll. gelöste Aminosäuren, die aber dann ausflocken können u. so eine Messung der Farbstärke vereiteln. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 19. 41—48. 20/2. 1937. Gent [Gand], Univ.) GROSZFELD.

**F. M. Fronda** und **D. D. Clemente**, *Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften des Hühnereies. V. Alter und jahreszeitliche Änderungen in der Geschwindigkeit der Abnahme der inneren Qualität von Los Baños Cantonese-Eiern.* (IV. vgl. C. 1937. I. 457.) Der mittlere Neigungswinkel frischer Eier in Leitungswasser variierte zwischen 6,7° bei Märzern bis zu 10,8° bei Novembereiern. Das dicke Albumin der in den heißen Monaten gelegten Eier wurde schneller fl. als das der kalten. Die Dotter der Eier vom November bis März blieben länger ganz als in den anderen Monaten. Mischfäulnis tritt früh in den heißen Monaten März, April, Mai u. August, spät in den kalten Monaten November bis Februar auf, ähnlich verhielt sich Weißfäule; Schwarzfäule war häufiger in den Regenmonaten. Der Dotterindex der frischen Eier betrug im Mittel 0,466, für 1 Monat alte 0,228. Während der heißen Monate lassen sich Eier von 6 Tagen noch als Kocheier, von 15 Tagen als Rühreier gebrauchen, während der kalten u. Regenmonate 1 Woche länger. Weitere Einzelheiten im Original. (Philippine Agriculturist 25. 660—79. Jan. 1937.) GROSZFELD.

**J. A. B. Smith**, *Zweijahresbericht über die Fortschritte in der Milchkunde. Sammelbericht über Fortpflanzung u. Lactation, Ernährung (von S. Morris) u. Zuchtfragen.* (J. Dairy Res. 8. 105—42. Jan. 1937. Edinburgh, Univ.) GROSZFELD.

—, *Der Geschmack der Milch.* Geschmacksfehler u. ihre Verhinderung. (New York. State agric. Exp. Stat. Circular Nr. 167. 4 Seiten. 1936.) GROSZFELD.

**J. C. Marquardt**, *Geschmack und Aufrahmungsfähigkeit von Milch. Die Wirkung der Temperatur des Heizmediums und der Art des Pasteurisierapparates.* Milch ließ sich in einem emaillierten Gefäß ohne Auftreten von Kochgeschmack mit heißem W. von 210° F oder Dampf von 220° unter 1 $\frac{1}{4}$  lb. Druck pasteurisieren, in einem Gefäß aus rostfreiem Stahl mit W. von 200°. Form u. Größe des Pasteurisierapp. waren von Einfl. auf Geschwindigkeit der Wärmeübertragung u. anwendbare Temperaturen. Milch mit niedrigem u. hohem Fettgeh. oder Milch mit guten oder schlechten hygien. Eig. verhielt sich bei Behandlung mit dem Heizmedium unter vergleichbaren Bedingungen gleich. Die Temp. des Heizmediums beeinflusste nicht die Aufrahmung der Milch. Für den Geschmack war günstig, wenn Gefäßkühlung auf 125° F oder darunter angewendet wurde, bevor die Milch über die Kühlrohre lief. In pasteurisierter Milch zeigten Kochgeschmack u. Vorliegen von Haut- oder Milchstein im Tank keinen Zusammenhang, weder bei rostfreien noch emaillierten Tanks. Momentane Überhitzung der Milch erzeugte keinen Kochgeschmack, wenn bei 170° 1 Min. oder weniger erhitzt war. (Food Manuf. 12. 62—67. Febr. 1937.) GROSZFELD.

\* **W. C. Loy**, **J. H. Hilton**, **J. W. Wilbur** und **S. M. Hauge**, *Die Geschwindigkeit der Änderung des Vitamin-A-Gehaltes der Milch.* Verss. mit Alfalfaheu (I) als an Vitamin A reichem u. mit Timothyheu (II) als an Vitamin A armem Futter ergaben, daß bei Fütterung von II anschließend an I der Carotin- u. Vitamin-A-Wert sehr schnell sank u. in 11 Tagen eine Gleichgewichtslage erreichte. Umgekehrt stieg dann nach Fütterung von I anschließend an II der Vitamingeh. wieder schnell, um in 10 Tagen ein Gleichgewicht zu erreichen. Sonach kann die Hauptwrkg. eines Futterwechsels auf den Vitamin-A-Geh. bereits in relativ kurzer Zeit ermittelt werden. (J. Dairy Sci. 20. 31—36. Jan. 1937. Lafayette, Indiana, Purdue Univ.) GROSZFELD.

**A. C. Dahlberg** und **L. A. Maynard**, *Zur Fütterung von Vitamin-A- und -D-Konzentrat in Lebertran an Kälber.* Wenn Kälber mit ziemlich reichlichen Mengen teilweise oder völlig entrahmter Milch gefüttert wurden, erhöhten reichliche Gaben von Alfalfaheu, gute Kornzulage u. Fütterung von Vitamin-A- u. -D-Konzentrat mit Lebertran nicht die Körpergewichtszunahme bei einem 4-wöchigen Fütterungsversuch. Gewisse Unterschiede im Wohlbefinden waren vielleicht bei der Vitamin-A- u. -D-Gruppe vorhanden, aber sehr klein. (J. Dairy Sci. 20. 59—61. Jan. 1937. New York, Cornell Univ.) GROSZFELD.

**L. Eberlein**, *Die Kondensmilch, ihre Herstellung und Bedeutung für die Volkswirtschaft.* (Chemiker-Ztg. 61. 96—98. 27/1. 1937. Leipzig.) GROSZFELD.

—, *Die Gewinnung von Kefir aus Magermilch.* (Milch-Ind. USSR. [russ.: Molotschnaja Promyschlennost] 3. 28—32. Sept. 1936.) SCHÖNFELD.

—, *Die Herstellung von acidophilum Kumys.* Über die Kumysbereitung aus Molken durch Säuern mit Bact. acidophilum, Str. citrovorus u. paracitrovorus u.

Kumysstäbchen. (Milch-Ind. USSR [russ.: Molotschnaja Promyschlennost] 3. 32—34. Sept. 1936.) SCHÖNFELD.

**F. Kieferle**, *Neuere Erkenntnisse über den Einfluß der Verpackungsmaterialien auf Haltbarkeit und Frischezustand der Butter*. Bericht über prakt. Ergebnisse. (Forschungsdienst 2. 528—31. 1936. Weihenstephan.) GROSZFELD.

**C. R. Barnicoat**, *Diacetyl in kalt gelagerter Butter*. Acetylmethylcarbinol (I) in Rahm wird durch Neutralisierung Pasteurisierung teilweise zerstört, der Geh. an Diacetyl (II) bleibt aber prakt. unverändert. II u. I verbleiben in der Butter mit dem Buttermilchanteil. An II enthält Butter aus Süßrahm 0,05, aus mildem Säurewecker 0,3—0,4, aus starkem (high acid) Säurewecker 1,5 mg/kg. Der Geh. an II bleibt bei 3½ Monate langer Lagerung bei 14° F ziemlich konstant. II in Butter beeinflusst nicht die Haltbarkeit oder den Vitamin-A-Gehalt. Bei Halten der Butter auf 40° F einige Tage nach der Herst. neigt II zum Ansteigen, bedingt nicht durch Luftoxydation, sondern wahrscheinlich durch Hydrogenasewrkg. der Säureweckerorganismen oder ihrer Enzyme. (J. Dairy Res. 8. 15—30. Jan. 1937. Palmerston North, New Zealand, Dairy Research Institute.) GROSZFELD.

**M. B. Michaelian und B. W. Hammer**, *Die Oxydation von Acetylmethylcarbinol zu Diacetyl in Butterkulturen*. Zusatz von reinem Acetylmethylcarbinol (I) zu steriler Magermilch lieferte auch unter günstigsten Säure- u. Temp.-Bedingungen in 48—72 Stdn. keine merkliche Menge Diacetyl (II), auch nicht bei Durchleitung von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>. Die Erzeugung von II in angesäuerten Magermilchkulturen von citronensäurevergärenden Streptokokken wurde deutlich beeinflusst, wenn verschied. Gase durch die frisch angesäuerten Kulturen geleitet wurden, wobei O<sub>2</sub> in der Regel höhere, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> niedrigere Ausbeuten lieferten. Bei Ansäuern der Kulturen mit einer Mischung von Citronensäure + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war die Ausbeute an II u. I + II gewöhnlich größer als mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> allein. Verschied. Gase hatten die gleiche Wrkg. auf die Erzeugung von II in Butterkulturen wie in Reinkulturen der citronensäurevergärenden Streptokokken; in den Butterkulturen waren aber die Ausbeuten an II kleiner. Bei Durchleiten von O<sub>2</sub> durch Butterkulturen mit variierten Zusätzen an Citronensäure waren die Ausbeuten an II u. I + II ungefähr dem Citronensäurezusatz proportional. Nach Zusatz von I zu mit *Str. lactis* geimpfter Milch, sowie anschließender Bebrütung wurde keine Oxydation des I u. II gefunden. Aus den Beobachtungen folgt, daß die Oxydation von I zu II in einer Butterkultur mehr auf der Aktivität der citronensäurevergärenden Streptokokken als auf direkter chem. Oxydation beruht. (Agric. Exp. Stat. Iowa State Coll. Agric. mechan. Arts Res. Bull. 205. 13 Seiten. Juli 1936.) GD.

**R. M. Dolby, F. H. McDowall und A. K. R. McDowell**, *Untersuchungen über die Chemie der Cheddarkäseherstellung. V. Faktoren, die den Säure- und Mineralstoffgehalt von Käse beeinflussen*. (IV. vgl. C. 1936. II. 1814.) Vff. zeigen, daß die im Milchkessel entwickelte Acidität auf der Dicklegungs (running)-Stufe einen wichtigen Einfl. auf die Acidität des entstehenden Käses hat. Hohe Acidität bewirkt dabei erhöhte Mineralstoffverluste in den Molken u. entsprechende Senkung des Aschengeh. im Käse, ist also von schädlicher Wrkg. auf dessen Konsistenz. Die Acidität bei der Dicklegung bedingt ferner zum großen Teil die Acidität des erzeugten Käses. Weiter ist die Menge der in den Käse eingeführten Lactose von Wichtigkeit bei der Aciditätsbest. im Käse. Mehr Lactose — durch Zusatz oder von Natur — liefert einen saureren Käsetyp bei der Reifung, obwohl im Käse, auch 4 Monate nach der Herst., noch unvergorene Lactose zurückbleibt. (J. Dairy Res. 8. 74—85. Jan. 1937. Palmerston North, New Zealand, Dairy Research Institute.) GROSZFELD.

**R. M. Dolby, F. H. McDowall und A. K. R. McDowell**, *Untersuchungen über die Chemie der Cheddarkäseherstellung. VI. Faktoren, die das Verhältnis zwischen Milchsäure und titrierbarer Acidität in den Molken beeinflussen*. (V. vgl. vorst. Ref.) Verss. zeigten, daß eine enge Beziehung zwischen titrierbarer Acidität u. Milchsäurekonz. in unter verschied. Bedingungen der Käseherst. erhaltenen Molken besteht. Variationen in der Geschwindigkeit der Säureentw. oder im Lactosegeh. der Käsemilch haben keinen bedeutenden Einfl. auf das Verhältnis. Variationen im Mineralstoffgeh., bedingt durch Unterschiede in der Milchzus. oder durch verschied. Aciditäten, auf der Dicklegungs- (running) Stufe haben eine bestimmte Wirkung. In Quark mit einem niedrigeren Mineralstoffgeh. wird die Milchsäure weniger vollständig neutralisiert u. die Molke zeigt höhere titrierbare Acidität für denselben Lactatgehalt. Die Unterschiede sind aber gering u. beeinflussen nur die in einem späteren Teil des Käseherst.-Vorganges

anfallende Molke. (J. Dairy Res. 8. 86—91. Jan. 1937. Palmerston North, New Zealand, Dairy Research Institute.)

GROSZFELD.

**Wolfgang Leithe**, *Neue refraktometrische Schnellverfahren in der Lebensmittel- und Fettanalyse*. Sammelbericht, bes. über eigene Arbeiten. (Österr. Chemiker-Ztg. 40. 64—67. 5/2. 1937. Wien, Univ.)

GROSZFELD.

**Emil Munz und C. H. Bailey**, *Refraktometrische Methoden zur Bestimmung der diastatischen Kraft im Mehl*. Das Mehl: W.-Verhältnis von 1:4—1:6 ist am günstigsten für die refraktometr. Best. der diastat. Kraft im Mehl. Das Verhältnis von Maltosegeh.:  $n_D$  der Digestionen wird kleiner oberhalb eines Mehl-W.-Gemisches von 1:6. Die im Citratpuffer enthaltenen Salze red. die steigenden  $n_D$ -Werte, wenn zur Einstellung des  $p_H$  Milchsäure verwendet wird. Die in den Mehlen niedrigen Aschengeh. enthaltenen Pufferstoffe stören die Messung nicht. Mit steigender Digestionstemp. verlaufen  $n_D$  u. Maltasegeh. in linearem Verhältnis bis 62°. Oberhalb dieser Temp. steigt der  $n_D$ -Wert schneller als der Maltosegehalt. (Cereal Chem. 14. 85—96. Jan. 1937. St. Paul, Minnesota, Univ. of Minnesota.)

HAEVECKER.

—, *Neuartiges Schnellverfahren zur Bestimmung der Gelierfähigkeit von Pektin*. Beschreibung des auf kaltem Wege durchzuführenden Verfahrens. Die Zus. des Gefriermittels ist nicht angegeben. (Chemiker-Ztg. 61. 49. 9/1. 1937.)

GROSZFELD.

**C. Griebel**, *Schnellverfahren zur Unterscheidung von gewöhnlichem und coffeinfreiem Kaffee*. (Vgl. C. 1936. II. 2817.) Berichtigung. (Z. Unters. Lebensmittel 72. 354. Okt. 1936.)

GROSZFELD.

**Adolf Wenusch**, *Einige Bemerkungen zur Bestimmung des Nicotins im Tabakrauch*. (Vgl. C. 1934. I. 3813.) Für die Richtigkeit einer Rauchgasanalyse ist entscheidend, daß in gleichen Zeiten gleiche Tabakmengen (bei gleich dicken Zigaretten gleiche Längen) abgeraucht werden, denn die Mengen des in den Rauch übergehenden Nicotins (I) sind in hohem Maße von der Abrauchgeschwindigkeit abhängig. Die Forderung, in gleichen Zeiten gleiche Tabakmengen zu verrauchen, kommt auch dem natürlichen Rauchvorgang am nächsten, da der Raucher den Unterdruck beim Rauchen je nach der Luftdurchlässigkeit der Tabakfabrikate ändert. — Da Piktinsäure (I) auch andere Alkaloide (Anabasin, Myosmin, Sokratin u. gewisse Verb. nicotinfreier Tabake) fällt, ist in krit. Fällen I außer durch Fällung mit II auch polarimetr. zu bestimmen. Die Ggw. anderer Stoffe im II-Nd. ist auch an dem Substanzverlust bei Umkrystallisation zu erkennen. Vf. verweist daher auf seine früher (Fachl. Mitteilungen d. österr. Tabakregie 1931, Heft 1, S. 7) mitgeteilte gravimetr. I-Dipikratbest. (Biochem. Z. 271. 280—84. 7/7. 1934. Wien, Chem. Labor. der Generaldirektion der österreich. Tabakregie.)

KOBEL.

**G. H. Wilster, W. V. Price, A. J. Morris, E. F. Goss und G. P. Sanders**, *Bestimmung von Fett, Wasser und Salz in Hartkäse*. Angabe des Unters.-Ganges nach Vorschlag des Subcommittee for the Analysis of Cheese. (J. Dairy Sci. 20. 27—30. Jan. 1937.)

GROSZFELD.

\* **George N. Pulley**, Winter Haven, Fla., V. St. A., *Entgasen von Flüssigkeiten* unter Vakuum bei gleichzeitiger Einw. von Zentrifugalkraft, um bes. bei Fruchtsäften die Zers. durch O<sub>2</sub>, die Zerstörung des Vitamin C u. dgl. zu verhindern. (A. P. 2 060 242 vom 11/7. 1936, ausg. 10/11. 1936.)

E. WOLFF.

**Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G.**, Höllriegelskreuth bei München, und **Georg Alexander Krause**, München, Deutschland, *Zerlegen von Lösungen und Krystallisieren*. Das in dem Hauptpatent beschriebene Verf. wird dahingehend ergänzt, daß die nach der Ausscheidung aus einer Lsg. von der Konz.  $x$  übrigbleibende

Konzentratmenge  $y$  nach der Formel  $y = \sqrt[n]{x \cdot C}$  bestimmt wird, wobei  $n$  zwischen 2 u. 3,5 u.  $c$  dementsprechend gewählt wird, so daß der entstehende Formkörper aus Eis u. Konzentrat einerseits eine ausreichende mechan. Festigkeit besitzt u. andererseits die in ihm enthaltenen Poren eine genügende Weite aufweisen. (E. P. 454 075 vom 23/3. 1936, ausg. 22/10. 1936. D. Prior. 26/3. 1935.) Zus. zu E. P. 429 474; C. 1936. I. 5571.)

E. WOLFF.

**Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G.**, Höllriegelskreuth bei München, und **Georg Alexander Krause**, München, Deutschland, *Zerlegen von Lösungen und Krystallisieren*. Das Verf. nach dem Hauptpatent wird dahingehend ergänzt, daß der durch Abkühlung aus der Lsg. herzustellende Formkörper in Teilen hergestellt wird, die dann zusammengefügt u. gemeinsam der Trennung von Krystallen u. Kon-

zentrat unterworfen werden. (E. P. 454 084 vom 19/5. 1936, ausg. 22/10. 1936. D. Prior. 8/6. 1935. Zus. zu E. P. 429 474; C. 1936. I. 5571.) E. WOLFF.

**Floyd W. Robison** und **Geoffrey D. Elmer**, Detroit, Mich., V. St. A., *Herstellung von Milchpulver*. Die Milch wird zunächst bei etwa 38° u. entsprechendem Vakuum unter Kochen konz. u. von gelöstem O<sub>2</sub> befreit. Sodann wird in die M. ein inertes Gas unter gleichzeitigem Erhitzen auf 60° u. Homogenisieren eingeleitet u. das Prod. auf abgekühlte Platten versprüht. Vorrichtung. (A. P. 2 067 205 vom 16/12. 1935, ausg. 12/1. 1937.) SCHINDLER.

**Kraft-Phenix Cheese Corp.**, übert. von: **Benjamin R. Harris**, Chicago, Ill., V. St. A., *Schmelzkäse*. Die Käsemasse wird zunächst mit 2—5% W., dem 1—3% alkal. wirkende Mittel (berechnet auf das Endprod.) zugesetzt sind, gemischt. Dann wird die M. unter Rühren 15—30 Min. auf 65—70° erhitzt u. in Behälter aus Acetatcellulose o. dgl. gefüllt. Als alkal. wirkende Zusätze werden Na-Malat, Na-Succinat, Na-Gluconat oder Ca-Gluconat oder Mischungen dieser genannt. (A. PP. 2 065 182 vom 31/5. 1930, u. 2 065 183 vom 4/10. 1935, beide: ausg. 22/12. 1936.) SCHINDLER.

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

**H. P. Kaufmann**, *Aufgaben der Fettforschung im Rahmen der landwirtschaftlichen Gewerbforschung*. (Forschungsdienst 3. 589—92. 1936. Münster i. W.) GROSZ FELD.

**E. Erdheim**, *Über die individuelle Eignung verschiedener Bleicherdesorten zum Bleichen verschiedener Öle*. (Vgl. C. 1936. II. 3858.) Auf Grund der Verss. soll die Bleichkraft der Bleicherden nicht an einem einzigen, auch nicht an einem Standardöl, sondern an verschied. Ölen ausprobiert werden. Es empfiehlt sich, einige Öle derselben Gattung zu verwenden. Ferner ist stets eine Entfärbungskurve aufzustellen u. nicht an Hand von Bleichungen mit ein oder zwei Prozentsätzen zu urteilen. Tabellen u. Kurven im Original. (Öle, Fette, Wachse 1937. Nr. 2. 24—27. Febr.) NEU.

**W. E. Meyerweissflog**, *Die Extraktion von Sojabohnen*. Vorteile der Sojaölgewinnung durch Extraktion mit Lösungsmitteln. Beschreibung der kontinuierlichen Extraktion nach HILDEBRANDT. In mehreren Schaulinienbildern wird der betriebstechn. Prozeß der Extraktion der Kraft- u. Dampfverbrauch bei verschied. Produktionshöhe u. dgl. dargestellt. (Oil and Soap 14. 10—14. Jan. 1937. Zürich, Extraktchemie-A.-G.) SCHÖNFELD.

**Ernte Mathiesen**, *Über Olivenöl*. IX. *Untersuchung eingeführten Olivenöls aus der Ernte 1935—1936*. (VIII. vgl. C. 1936. II. 2255.) Analysendaten französis., span. u. tunes. Öle. — Bemerkenswert ist, daß sich als Verpackung Eisenfässer bewährt haben. Sofern diese neu, ganz rein, sowie frei von Rost u. Feuchtigkeit sind, kann das Öl lange in ihnen gelagert werden. (Tidsskr. Hermetikind. 23. 48—54. Febr. 1937.) DREWS.

**A. M. Goldowski**, *Die wesentlichen Probleme der Chemie, Physikochemie und Technologie der Baumwollsaatölfabrikation*. Zusammenfassende Angaben über die Proteine, Kohlenhydrate, P-Verbb. (Phosphatide, Inositphosphorsäure usw.), Sterine u. Farbstoffe der Baumwollsaamen (Gossypol). In den nicht ausgereiften Baumwollsaamen wurde ein niedrigerer Gossypolgeh. festgestellt, u. zwar ist der Gossypolgeh. um so niedriger, je niedriger der Ölgeh., d. h. je weniger die Saamen ausgereift sind. An in W. lösl. Säuren sind dagegen die unreifen Saamen reicher (gemeint sind die sog. „bollie cottonseeds“). — Zusammenfassung der Ergebnisse der früheren Arbeiten des Vf. u. a. Autoren über die Änderung der Samenstruktur beim Zerkleinern u. Wärmen, das Feuchten des Saatguts usw. Bei der Gerinnung des Öles durch Extraktion ist es vorteilhafter, gewärmtes Saatgut zu verwenden. (Union Inst. Sci. Res. Fats WNIIG. Chemistry Technol. Cotton-Oil Product. [russ.: Wsessojusny Nautschno-Issledowatelski Institut Shirow WNIISH. Issledowanija Chimii Technologii priwodstwa Chlopkowogo massla] 1936. 5—30.) SCHÖNFELD.

**R. S. Mc Kinney** und **G. S. Jamieson**, *Japanisches Holzöl*. Das untersuchte Öl hatte  $D_{25}^{25}$  0,9313,  $n_D^{25}$  = 1,5059, SZ. 0,6, JZ. (ROSENMUND-KUHNHENN) 145,2, RhZ. 80,9, VZ. 190,2, Unverseifbares 0,57% (JZ. 105,5), gesätt. Säuren nach BERTRAM 6,18%. Die ungesätt. Säuren bestehen nur aus Eläostearinsäure u. Ölsäure. Nach den Formeln 1.  $182,4x + 89,9y = 100$  (JZ. nach ROSENMUND-KUHNHENN), 2.  $91,2x + 89,9y = 100$  (RhZ.) u. 3.  $95,6 - (x + y + \text{Unverseifbares}) = \%$  gesätt. Säuren ( $x = \%$  Eläostearinsäure,  $y = \%$  Ölsäure) läßt sich der Geh. an Eläostearin-

säure nach KAUFMANN zu 70,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, der Ölsäuregeh. zu 18,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> u. der Geh. an gesätt. Säuren zu 6,03<sup>0</sup>/<sub>0</sub> berechnen (die reine  $\beta$ -Eläostearinsäure hatte die RhZ. 91,2 u. die JZ. nach ROSENMUND-KUHNHENN 182,4; von den 3 Doppelbindungen reagieren also 2 mit der Jodlsg.). (Oil and Soap 14. 2—3. Jan. 1937.) SCHÖNFELD.

**F. N. Howes**, *Die handelsüblichen vegetabilischen Wachse. Ihre Gewinnung, Eigenschaften und Verwendung.* (Chem. Trade J. chem. Engr. 100. 91—92. 29/1. 1937.) NEU.

**Charles S. Glickman**, *Synthetische Wachse.* Vf. bespricht die Gewinnung synthet. Wachse durch katalyt. Red. der COO-Gruppe, der Äthylenbindung u. der CO-Gruppe. Beschreibung solcher Wachse. Herst. von emulgierten Wachsemlulsionen durch Kondensationen von Stearinsäure mit Diäthylenglykol unter Zusatz von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. NaHCO<sub>3</sub>. Vorschriften unter Verwendung synthet. Wachse zur Herst. von Schuhputz-, Fußboden-, Autopflegemitteln u. kosmet. Präparaten. (Soap 12. Nr. 9. 105—07. 109. 111. Nr. 10. 105. 107. 109. Okt. 1936.) NEU.

**W. H. Simmons**, *Die moderne Entwicklung der Seifenherstellung.* II. (I. vgl. C. 1937. I. 1321.) Theorie u. Verff. zur Seifenherstellung. (Manufactur. Perfumer 1. 49—52. Nov. 1936.) NEU.

**Margaret J. Hausman**, *Neue Fette für den Seifenkessel.* Bericht über Verwendung von Uchuba- u. Illipefett sowie Teesaat-, Kapok- u. a. Öle zur Seifenherstellung. (Soap 13. Nr. 2. 28—32. 37. 73. Febr. 1937.) NEU.

**R. Krings**, *Über die Schmierseifen und ihre Herstellung.* Angabe geeigneter Fette zur Herst., der Füllung u. Verpackung von Schmierseifen. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 33. 576—78. Dez. 1936.) NEU.

**V. C. Stebnitz und H. H. Sommer**, *Seife aus oxydierten Fetten.* An mit Luft oxydiertem Baumwollsamönl, Schweinefett u. Rindertalg wurde beobachtet, daß die Verseifung durch die Oxydation sehr stark beschleunigt wird. Zur Verseifung auf kaltem Wege erfordert z. B. Talg  $\frac{1}{2}$  Stde., während der oxydierte Talg augenblicklich verseift wurde. Die Waschrkg. der Seife wurde durch die Oxydation nicht beeinflusst, sie führt aber zu dunkleren Seifen. (Oil and Soap 14. 16—17. Jan. 1937. Wisconsin, Univ.) SCHÖNFELD.

**M. J.-P. Sisley**, *Kohlenwasserstoffhaltige Seifen.* Erschöpfende Übersicht über das gesamte Gebiet der KW-stoffe enthaltenden Seifen, ihre Herst., ihre Eigg. u. ihre Verwendung. Besprechung der einschlägigen Patente u. Aufzählung der wichtigsten Handelsprodukte. Einteilungsprinzip. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture, Impress., Blanchiment Apprêts 41. 66—77. Febr. 1937.) FRIEDEMANN.

**H. P. Kaufmann**, *Gemeinschaftsarbeit der D. G. F.* II. Mitt. *Die Hexabromidzahl.* (I. vgl. C. 1937. I. 2708.) Bericht über die zur Hexabromidbest. vorgeschlagenen Methoden. (Fette u. Seifen 44. 15—19. Jan. 1937. Münster.) NEU.

**Felix Fritz**, *Zur Hexabromidbestimmung.* Vf. weist auf seine Verff. hin (vgl. C. 1930. II. 331. 1933. II. 1618) u. ergänzt die Hexabromidbest. durch Durchsaugen von Br<sub>2</sub>- bzw. Br<sub>2</sub>-Ätherdämpfen an Stello des Eintropfens von Br<sub>2</sub>. (Fette u. Seifen 44. 15. Jan. 1937. Eltville a. Rh.) NEU.

**E. Rossmann**, *Schnelle Hexabromidbestimmung.* Vf. hat die Arbeitszeit zur Hexabromidbest. durch die Lösungskorrektur u. das Differenzverf. wesentlich abgekürzt. 10 g Leinöl werden mit 100 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. alkoh. KOH am absteigenden Kühler gekocht, bis ca. 80 ccm Ä. abdest. sind. Der Rückstand wird in 250 ccm W. gelöst u. noch warm im Scheidetrichter mit 5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt u. 250 ccm gesätt. NaCl-Lsg. werden zugegeben, 5 Min. stehen gelassen, die wss. Lsg. wird abgelassen, die Fettsäuren werden in 45 ccm Ä. gelöst u. dreimal mit je 15 ccm gesätt. NaCl-Lsg. gewaschen u. die äther. Lsg. (I) wird filtriert. In zwei gewogenen Zentrifugengläschen oder 50 ccm-Erlenmeyerkolben werden je 5 ccm I eingefüllt, die Kolben verschlossen u. mit Eis-Kochsalz auf —15° abgekühlt, ferner werden weitere 5 ccm I in eine gewogene Petrischale (8 cm Durchmesser) zur Verdunstung u. Rückstandsbest. eingefüllt. Zur Erzielung der halben Einwaage für die Differenzmeth. werden 5 ccm I mit 5 ccm Ä. gemischt u. 5 ccm Lsg. davon verwendet. In zwei Erlenmeyerkolben (50 ccm) werden je 5 ccm trockener Ä. eingebracht u. diese mit Eis-Kochsalz auf —15° abgekühlt u. mit je 0,45 ccm Br<sub>2</sub> versetzt. Zu der äther. Fettsäurelsg. gibt man in 5—6 Anteilen die äther. Br<sub>2</sub>-Lösung. Nach beendeter Zugabe soll der über dem Hexabromid stehende Ä. die Farbe einer gleich dicken Schicht konz. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lsg. aufweisen. Nach  $\frac{1}{4}$ —1-std. Stehen wird der Nd. im Goochtiegel filtriert oder im Rohr zentrifugiert u. viermal mit je 5 ccm Ä. von —10° in bekannter Weise gewaschen. Der Nd. wird  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 100° getrocknet. Die in der Petrischale nach Abdampfen des Ä.

zurückbleibende Fettsäuremenge ergibt die Fettsäureeinwaage für die Best. Beispiele im Original. Gegenüber dem Verf. von EIBNER-MUGGENTHALER, das 18 Stdn. benötigt, erfordert das nach Vf. nur 2 Stunden. (Fette u. Seifen 43. 224—28. Nov. 1936. Berlin, Techn. Hochschule.) NEU.

H. L. Roschen und W. J. Lehmann, *Brauchbarkeit der Stammprobe zum Nachweis der Verderbenheit*. Nachprüfung der STAMM-Rk. in der Modifikation von KOPACZY (C. 1934. I. 2513) an tier. u. pflanzlichen Fetten. Die STAMM-Probe ist nach den Verss. in ihrer Anwendung sehr begrenzt. Ohne Rücksicht auf den Oxydationsgrad gibt sie bei anderen als tier. Fetten selten einen Wert von über 3,0. Eine Ausnahme machte nur bei 230° F geblasenes Baumwollsaatöl, welches einen Wert von 100 hatte. Ferner wurden höhere Werte bei nicht oxydiertem Heringsöl erhalten; hier sank sogar der Wert der STAMM-Probe nach Oxydation (von 10 auf 0,5—3). Bei Schweinefett ergaben frische Proben negative oder schwach-positive STAMM-Rkk., die oxydierten Proben Werte von 3,0—50; letztere stimmten auch gut überein mit den Peroxydzahlen. Bei diesem Fett trifft die Angabe von KOPACZY zu, daß eine STAMM-Zahl von 5 dem Übergang Ranzig—Nichtranzig entspricht. Im allg. zeigt aber die KREIS-Probe bessere Übereinstimmung mit der Peroxydzahl. (Oil and Soap 14. 17—19. Jan. 1937. Chicago. Swift & Cy Laborr.) SCHÖNFELD.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf, *Fettspaltungsverfahren*, gek. durch eine Gegenstrombehandlung des Neutralfettes mit W. bei Temp. (185—315°, vornehmlich 240°) u. Drucken (10,5—112 at, vornehmlich 42 at), die eine Spaltung bewirken. Spaltemittel, wie Zn-, Ca- oder Mg-Seifen werden dem Fett zugesetzt. Die Konz. des Glycerin-W. beträgt zwischen 20 u. 50% u. ist vom Durchsatz nach einer angegebenen Formel abhängig. Vorr. u. Zeichnungen. (F. P. 808 069 vom 22/6. 1936, ausg. 28/1. 1937.) MÖLLERING.

Industrial Patents Corp., übert. von: Leo Charles Brown, Donald Pomeroy Grettie und Roy Chester Newton, Chicago, *Backfett*. In weiterer Ausblgd. des Verf. nach E. P. 413 343 werden dem Fett zur Verbesserung der Backeigg. ca. 5% eins durch Einw. von hydriertem *Sojabohnenöl* auf einen Überschuß an Glycerin hergestelltes Prod. zugesetzt. (E. P. 458 581 vom 5/3. 1935, ausg. 21/1. 1937. A. Prior. 20/9. 1934. Zus. zu E. P. 413 343; C. 1934. II. 3456.) VIELWERTH.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul, Dresden (Erf.: Kurt Buchheim und Wilhelm Franz Carl Brehmer, Radebeul). *Entfernen der bei technischen Vorrichtungen auftretenden wasserunlöslichen Verschmutzungen*, wie Pech, Harzen, wachsartigen Stoffen, bes. wachsartigen halogenierten KW-stoffen, von Gegenständen, Flächen oder Geweben, gek. durch die Verwendung tert. Ester der Phosphorsäure, wie Trikresylphosphat, gegebenenfalls im Gemisch mit Seife, bekannten pulverförmigen oder faserigen Stoffen. (D. R. P. 639 071 Kl. 22g vom 2/3. 1934, ausg. 27/11. 1936.) SCHREIBER.

E. A. C. Bartstra, *Refractometrische vetbepaling in olichoudende grondstoffen*. (Semen soya, fructus helianthi, semen sesami, semen lini). Groningen: M. de Waal. 1937. (VI, 78 S.) 8°. fl. 1.75.

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

W. Schramek, *Der Einfluß der Wandlungen der Chemie auf die Entwicklung der Textilforschung und der industriellen Textilbearbeitung*. In einem Vortrag ist gezeigt, wie sich der Einfl. der Physik in der Chemie auch bei Textilstoffen u. Hilfsstoffen ausgewirkt hat. (Mschr. Text.-Ind. 52. 52—56. Febr. 1937.) SÜVERN.

J. E. Howarth, *Die Arbeitsgänge der Textilausrüstung vom Standpunkte des Chemieingenieurs*. Maschinen u. App. für Textilveredelung. (Trans. Instn. chem. Engr. 13. 199—205. 1935.) FRIEDEMANN.

A. Bregille, *Über das Bleichen*. Allg. Übersicht: die Beuche, die Bleiche mit Hypochloriten u. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die analyt. Kontrolle der Bleichbäder. (Teintex 1. 37—38. 5/5. 1936.) FRIEDEMANN.

C. Devalland, *Allgemeines über Appreturen*. Appreturen zur Erschwerung u. Glanzverbesserung (Mehl, Stärke); Leimappreturen um die Gewebe steif u. glänzend zu machen (Leim, Gummi, Harz, Pflanzenschleime); Weichappreturen (Glycerin, Fette, Öle, Wachs, Stearin); mineral. Füllappreturen; antisep. Appreturen; Appreturen

zum W.- u. Feuerfestmachen u. zum Nuancieren (Bläuen). Besprechung dieser Arbeitsgänge im einzelnen. (Teintex 1. 41—45. 5/5. 1936.) FRIEDEMANN.

**Robert N. Wenzel**, *Widerstand fester Oberflächen gegen Benetzung durch Wasser*. (Rayon Text. Monthly 17. 676—77. 743—44. 819—20. Dez. 1936. — C. 1937. I. 234.) FRIEDEMANN.

**A. Slein** und **P. Klawdijew**, *Über einen neuen Ersatz des Aluminiumsulfats „Chromal“ bei der Herstellung von wasserundurchlässigen Geweben*. Die Abfälle der Dichromatfabrikation enthalten neben 10% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11—12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bis 1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> u. 0,6% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Prod. wird zur Isolierung des Al in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst u. das Al mit Sodalsg. als Al(OH)<sub>3</sub> ausgefällt. Das Al(OH)<sub>3</sub> wird dann in Essigsäure gelöst, während das gebildete Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> zur Gerbstoffixierung, im Gemisch mit CuSO<sub>4</sub>, verwendet werden kann. Die Al-Acetatslg. dient zur Imprägnierung von Geweben. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlennost] 6. 27—28. 1936.) SCHÖNFELD.

**F. D. Kutepow**, *Versuche zur chemischen Vorbehandlung von Leinfasern*. Das Verf. besteht in folgendem: Das Flachsstroh wird in einer Lsg. von 5 g neutralisierten Kontakts pro Liter u. 6 g Paraffin-KW-stoffen/Liter, gesätt. mit SO<sub>2</sub>, 3 Stdn. bei 2,5 at gekocht. (Flachs-, Hanf-, Juteind. [russ.: Lno-penkodshutowaja Promyschlennost] 6. 42—44. 1936.) SCHÖNFELD.

**L. Bonnet**, *Beitrag zur Technik des Bleichens von Stroh für die Hutherstellung*. Das Entfernen der Begleitstoffe im Stroh, das Alkalisieren, Stabilisieren u. Aktivieren der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bäder u. die Nachbehandlung ist geschildert. (Teintex 2. 30—32. 5/1. 1937.) SÜVERN.

**Ed. Justin-Mueller**, *Beitrag zum Studium der Wollchlorung*. Histor. über die Chemie der Wolle u. die Wollchlorung; die Arbeiten von SCHÜTZENBERGER u. CHEVREUL. Die Rolle des leicht abspaltbaren „labilen“ S. — H<sub>2</sub>O-Dampf spaltet aus nur gewaschener Wolle H<sub>2</sub>S ab, aus gechlorter nichts, aus mit Bisulfid behandelter fast nichts. Bei Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (RAIKOV) auf Wolle entsteht SO<sub>2</sub> durch Oxydation des labilen S; in ähnlicher Weise reagiert der labile S bei der Chlorung. Die Einw. des Cl<sub>2</sub> geht unter leichter Hydrolyse der Wolle einher, wobei *Thionylchlorid* in statu nascendi mit den Hydrolysenprod. reagiert u. die Faser mit einer Schicht von Kondensationsprod. umgibt, denen die gechlorte Wolle ihren Glanz u. eine gewisse Härte verdankt. Vf. nennt diese epithele Mol.-Kondensation eine „*Meta-Keratinisierung*“, die allerdings mkr. nicht wahrzunehmen ist. Ein Cl<sub>2</sub>-Eintritt erfolgt bei der Chlorung der Wolle nicht, sondern eine Oxydation des labilen S, wie sie noch besser durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erreicht werden kann. Die gechlorte Wolle wird neben dem erhöhten Glanz u. dem härteren Griff mehr hydrophil; die Ursache hierfür liegt vermutlich in der Umwandlung der in der gewaschenen Wolle verbliebenen Fettreste durch Cl<sub>2</sub> oder Thionylchlorid. Das veränderte Verh. der gechlorten Wolle in der Walke u. gegen chem. Einflüsse, sowie die verminderte Schrumpfung beruhen auf der schützenden Metakeratinschicht, die ganz verschied. von der Keratinisierung durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist. — Experimenteller Teil. — 5 Mikrobilder. (Rev. gén. Matières colorantes, Teinture, Impress., Blanchiment Apprêts 41. 78—86. Febr. 1937.) FRIEDEMANN.

**L. Armand**, *Der Angriff des Wasserstoffsperoxyds auf die Wolle*. Hinweis auf die Arbeit von A. L. SMITH u. M. HARRIS (C. 1936. II. 216). Prüfung des Verh. der Wolle gegen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter techn. Bedingungen. Die benutzte Merinowolle wurde bei 105° getrocknet, sie hatte: 16,3% N; 3,3% S; NaBfestigkeit = 1,09 kg. Bei 1-std. Behandlung in 0,1-n. NaOH bei 65° verlor die Wolle 10,5% an Gewicht, rund die Hälfte des S, aber keinen N. Die NaBfestigkeit ging auf 0,41 kg. zurück. Proben aus der Fabrikation zeigten, daß durch die Bleiche der N gar nicht, der S um rund 5% u. die NaBfestigkeit um knapp 4% zurückgegangen waren. Trotzdem zeigten die Wollen eine stark erhöhte Alkalilöslichkeit, ein Beweis für die Schädigung durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Form einer erhöhten Abbaufähigkeit u. Alkalilöslichkeit. Vf. hat bei seinen Vers. variiert: die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konz., die Temp., die Bleichdauer, das p<sub>H</sub> u. die Stabilisatoren. Vf. stellte dabei fest, daß die Konz. an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> von 100 Vol.-% 1—1,5 Vol.-% nicht überschreiten sollte, keinesfalls aber 4%; die Temp. sei etwa 50°, keinesfalls über 70°; das p<sub>H</sub> soll 8,5 nicht überschreiten. Zeit u. Art der Stabilisatoren haben kaum Einfluß. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 15. 5—11. Jan. 1937.) FRIEDE.

—, *Die Schwefelverbindungen in der Papiermacherei*. SO<sub>2</sub>; die Verf. zum Holzaufschluß, bei denen Bisulfite verwandt werden. Analyse von Na-Sulfit. Analyse der techn. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe, Pb, Se). Herst. von Oleum. Die Hydrosulfite

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u. ZnS<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u. ihre Analyse. Na-Hyposulfit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5 H<sub>2</sub>O. Schwefelnatrium u. seine Prüfung. Na-Sulfat u. -bisulfat. Alaun, Al-sulfat, ihre Eigg. u. ihre Analyse, sowie ihre Rolle bei der Harzleimung. (Papeterie 58. 914—18. 962—66. 1010—14. 1058—62. 1110—17. 59. 2—9. 66—69. 25/1. 1937.) FRIEDEMANN.

**Richard Silberberger**, *Über ein neues Verfahren zur Oberflächenleimung von Papier mit Knochenleim*. Allg. über Oberflächenleimung. Besprechung des Verf. nach E. P. 444 787 (C. 1936. II. 1641). (Kunstdünger u. Leim 33. 294—99. Okt. 1936.) FRIEDE.

**J. P. Strasser**, *Bewertung der Stärkeprodukte, die im Holländer und in der Bütte benutzt werden*. Krit. Besprechung der Arbeiten der TAPPI über die Verwendung von Stärke, ihre bes. Vorzüge, die geeignetsten Sorten für die verschied. Zwecke, die Art, wie Stärke u. Cellulose aufeinander einwirken, die besten Arbeitsbedingungen für die Verwendung von Stärke im Holländer u. endlich über die Aufnahmefähigkeit von Cellulose für die verschied. Stärkeprodukte. Einzelheiten im Original! (Paper Trade J. 104. Nr. 5. 35—44. 4/2. 1937.) FRIEDEMANN.

**V. Gruenman**, *Die Untersuchung und Auswahl der Holz Zellstoffe*. Allg. über die Einflüsse, die auf die Qualität der Zellstoffe einwirken (Holz u. Kochverf.), Schwankungen in der Güte ungebleichter u. mehr noch gebleichter Zellstoffe. Wichtigkeit der chem. Analyse u. des Studiums des Verh. der Stoffe bei der Mahlung. Man bestimmt hauptsächlich:  $\alpha$ ,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Cellulose, Pentosanengeh., Cu-Zahl u. Viscosität. Die Schwierigkeit der Hydratation bei Baumwolle u. Zellstoffen mit 96%  $\alpha$ -Cellulose ist in ihrer ähnlichen chem. Zus. bedingt. Andererseits ist auch Holzschliff schwer schmierig zu mahlen. Veress. mit gebleichten Nadelholz Zellstoffen mit 96—86%  $\alpha$ -Cellulose u. SCHOPPER-RIEGLER-Graden von 42—65°, bestätigten den Zusammenhang zwischen chem. Analyse u. Mahlbarkeit. (Papier [Paris] 40. 47—53. 15/1. 1937.) FRIEDEMANN.

**Erik Hägglund und Göte Sävö**, *Der Auslösungsvorgang der Lignosulfonsäure beim Sulfitzellstoffkochprozeß*. 34. Mitt. über die Chemie des Sulfitzellstoffkochprozesses. (33. vgl. C. 1936. II. 2259.) Nachw., daß die Herauslg. der Lignosulfonsäure aus dem Holz ein hydrolyt. Vorgang ist, durch Verfolgung der Rk-Geschwindigkeit. Mit HCl u. W. gewaschener Zellstoff wurde in W. verschied. Säuregeh. erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen u. auf S- oder Ligningeh. (Schwefelsäuremeth.) oder ROE-Zahl untersucht. Beim Erhitzen mit reinem W. auf 90° verlief die Rk., wie erwartet, bimolekular, bis ~70% der Lignosulfonsäure in Lsg. gegangen waren. Später trat eine Verzögerung ein, die Vff. auf teilweise Kondensation der Säure zu größeren, schwerer lösl. Teilchen zurückführen. Ähnlich war der Verlauf beim Erhitzen mit 2,3%<sub>ig</sub>. SO<sub>2</sub> auf 95° u. 0,1-n. HCl auf 80°. In 1-n. HCl bei 80° wurde die Lsg.-Geschwindigkeit um 80% erhöht, was mit der Annahme eines hydrolyt. Vorganges im Einklang steht, nach der entsprechend der Gleichgewichtsbeziehung von DONNAN die Rk.-Geschwindigkeit in 0,1-n. HCl um nur 1%, in 1-n. HCl aber um 80% steigen muß. NaCl-Zusatz verringert die Rk.-Geschwindigkeit (1-n. HCl + 0,1-n. NaCl auf 75%, 0,1-n. HCl + 1-n. NaCl auf 20%, 0,1-n. HCl + 0,1-n. NaCl auf 60%). — Die Messungen zeigen deutlich, daß sowohl die H-Ionen der Lsg. als auch die der festen Phase die Herauslg. der Lignosulfonsäure direkt beeinflussen. Demgegenüber ist der Lösungsvorgang beim Sulfitzellstoffprozeß vorwiegend monomolekular (Konstanthaltung der Konz. der H-Ionen infolge Pufferwrkg. des Metall-Ionengehaltes). Aus der Unveränderlichkeit der Rk.-Konstanten in einem großen Bereich folgern Vff., daß alle in Lsg. gegangenen Lignosulfonsäuremoleküle gleich groß u. einbas. sind. (Svensk. Papperstidn. 40. 23—27. 31/1. 1937. Stockholm.) NEUMANN.

**Otto Wurz**, *Pergamentierbare Sulfitzellstoffe*. Besprechung des Aufbaues der Nadelholzfaser unter vergleichender Mitheranziehung der Baumwollfaser. Die Anatomie der Pflanzenfasern, Unters. über die Pektinlamellen von Sulfitzellstoffen; Unterscheidung von *Pektinsubstanzen* u. *Celluloseschleim* durch Ausfärbung mit *Rutheniumrot* nach MANGIN; Technik des Präparatfärbens mit Rutheniumrot (Rutheniumoxychloridammoniak) in 0,01%<sub>ig</sub>. wss. Lösung. Gut gebleichte, pergamentierbare Sulfitzellstoffe zeigen im Gegensatz zu Baumwolle u.  $\alpha$ -Zellstoff unter dem Mikroskop viele rot angefarbte Fasern. Fertig gemahlene fettdicke Sulfitzellstoffe gaben neben roten Fasern roten Schleim (*Pektinschleim*) u. mit ZnCl<sub>2</sub>-J-Lsg. violett anfärbbaren *Celluloseschleim*, so daß also beide Schleimarten gleichzeitig vorhanden sind. Übereinstimmend damit ließen sich aus Stoffen mit geringer Rutheniumrotanfärbung keine fettgedickten Papiere mahlen. Hohe Stoffdichte im Holländer wurde im Gegensatz zu der üblichen Meinung nicht als unbedingt notwendig festgestellt; ungebleichte Stoffe brauchen längere Mahldauer als gebleichte. Gute Pergamentierfähigkeit setzt voraus, daß bei

möglichst vielen Fasern die Pektinlamellen der sek. Zellwände in gut quellfähigem Zustand geblieben sind. Laubholz- u. Strohstoffe sind auch pergamentierbar. Einfl. von Bleiche, Stoffdichte. Unmöglichkeit Baumwolle u. „Edelzellstoffe“ zu pergamentieren. Herst. pergamentierfähiger Stoffe durch niederen SO<sub>2</sub>- u. hohen CaO-Gehalt der Kocherlauge. Schonung des Faserzusammenhangs durch richtige Säureströmung im Kocher. Beste Roschierzahl für ungebleichte Stoffe: 25—28. Vorsichtige Bleiche, z. B. THORNEsche Dickstoffbleiche, milde Trocknung. Prüfung eines Zellstoffs auf Pergamentierfähigkeit kann nur durch die Anfärbung mit Rutheniumrot, besser durch Probemahlung unterschieden werden. (Papierfabrikant 35. Techn. Teil. 54—56. 57—60. 19/2. 1937.)

FRIEDEMANN.

**I. Schettle und N. Kljutschin**, *Vergleichende Veresterung von Cellulose und Hydratcellulose*. Über die Veresterung von Cellulose u. von aus Alkalicellulose u. aus Viscose hergestellter Hydratcellulose. Bei den Verss. wurden stets 6 Moll. Acylchlorid, 20 Moll. Pyridin, 102 Moll. Bzl. auf 1 Mol. trockener, d. h. bei 105—108° im Vakuum von 10 bis 12 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrockneter Cellulose verwendet. Am besten verlief die Veresterung bei unbehandelter Cellulose, weniger gut bei aus Alkalicellulose hergestellter Hydratcellulose, noch schlechter bei Hydratcellulose aus Viscose. Von Einfl. ist auch der H<sub>2</sub>O-Geh.: Bei der Acetylierung u. Benzoylierung nahm der Veresterungsgrad bei Zunahme des Feuchtigkeitsgeh. von 0 auf 4—7% zu, bei weiterer Zunahme der Feuchtigkeit ab. Bei Palmitylcellulose ist das Maximum sehr schwach ausgeprägt, während bei Stearylcellulose H<sub>2</sub>O-Zunahme die Veresterungsstufe von Anfang an herabdrückt, um bei Hydratcellulose mit 18% H<sub>2</sub>O-Geh. = 0 zu werden. Der höchste Veresterungsgrad entspricht der Acetylcellulose; es folgen Benzoyl-, Palmityl- u. an letzter Stelle Stearylcellulose. Dieselbe Reihenfolge erhält man mit den beiden Hydratcellulosen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 1626—33. 1936.)

SCHÖNFELD.

**P. P. Schorygin und J. A. Rymaschewskaja**, *Über die Oxyäthyläther der Cellulose*. III. *Über Oxyäthyläther von niedriger Ätherifikationsstufe*. (II. vgl. C. 1937. I. 2299.) Cellulosetrioxyäthyläther ist lösl. in W., A., unlösl. in CH<sub>3</sub>OH; der Dioxyäthyläther ist lösl. in W. u. A., der Monoxyäthyläther ist lösl. in W., unlösl. in A. u. CH<sub>3</sub>OH. Es war deshalb anzunehmen, daß Prodd. noch niedrigerer Verätherungsstufe, mit 1 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> auf mehrere Cellulosereste, in W. unlösl. sein werden. Die Einw. der NaOH-Lsg. auf Cellulose wurde auf 20 Min. u. die Einw. des Äthylenoxyds auf 6 Stdn. begrenzt. Bei C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O : C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> = 1 wurden in W. unlösl., aber in NaOH lösl. Prodd. erhalten. Beim Verhältnis = 0,5 quillt das Rk.-Prod. nur wenig in W. u. ist unvollständig lösl. in 8%ig. NaOH; beim Verhältnis = 0,25 quillt das Präp. schwach in W. u. ist anscheinend unlösl. in NaOH, bei —10 bis 12° löst es sich aber in 10%ig. NaOH. Mit Erniedrigung der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-Menge sinken die JZZ. der Präpp. u. die Viscosität der alkal. Lösungen. Die Behandlung der mercerisierten Cellulose erfolgte im Autoklaven mit einer 25%ig. Acetonlsg. des Äthylenoxyds bei 30°. Die aus den Präpp. bereiteten Fäden zeigten so starke Quellung in W., daß ihr Auswaschen unmöglich war. Durch Behandeln mit CH<sub>2</sub>O konnte die Quellbarkeit der Fäden erniedrigt werden. Günstiger erwies sich die gemeinsame Anwendung von Spinnlsgg. aus Viscose u. niederen Celluloseoxyäthyläthern. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 1634—37. 1936.)

SCHÖNFELD.

**Sven Hjertén**, *Kunstseidenfaser?* Vf. bespricht die verschied. Bezeichnungen u. schlägt statt Kunstseide bzw. Kunstseidenfaser *Cesil* bzw. *Cesilin* vor. (Tekn. Tidskr. 67. 57—58. 13/2. 1937.)

E. MAYER.

**J. Maillard**, *Einwirkung von Säuren auf Kunstseide*. Übersicht auf Grund älterer Arbeiten von KRAIS u. BILTZ, K. WOLFGANG, RISTENPART u. PETZOLD. (Teintex 1. 40—41. 5/5. 1936.)

FRIEDEMANN.

—, *Trennung des Natriumsulfats von Schwefelsäure in Viscosospinnbädern*. Eine Tabelle zeigt, daß H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 75—80% das geringste Lösevermögen für Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hat u. daß dies auch von der Temp. abhängt. Man konz. die Spinnbäder zweckmäßig bis 78% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kühlt auf 15° unter Rühren u. regt die Krystallabscheidung durch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Krystalle an. Das Salz wird abgesaugt, die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Regenerierung verwendet. (Rev. univ. Soie Text. artific. 12. 17. Jan. 1937.)

SÜVERN.

**R. Monterray**, *Die Reinigung der Luft in Viscosospinnereien*. Nach Angaben über die Zus. der Luft u. das Absaugen der Gase ist das Unschädlichmachen durch Verdünnen mit Luft, durch Lösen in W., durch Verbrennen u. durch Ozonisieren besprochen. (Rev. univ. Soie Text. artific. 12. 9—15. Jan. 1937.)

SÜVERN.

**G. M. Walter**, *Wegfall der Spinnzellen bei der Herstellung von Celluloseacetatseide*. Besprechung des Vorschlages von J. BOWER (Franz. Patent 759 705), beim Trockenspinnen warme Luft unmittelbar an der Spinndüse zuzuführen u. der benutzten Apparatur. (Rev. univ. Soie Text. artific. 12. 19—27. Jan. 1937.) SÜVERN.

**H. Ashton** und **J. A. Kirby**, *Die Fortschritte von „Fibro“*. Allg. u. Statist. über „Fibro“, die Kunstseidenstapelfaser von COURTAULDS LTD. (Text. Weekly 19. 244. 19/2. 1937.) FRIEDEMANN.

**Edward R. Schwarz**, *Optik und Textilindustrie*. Allg. über den Wert opt. Instrumente für die textile Forschung u. Praxis. (J. opt. Soc. America 27. 44—50. Jan. 1937.) FRIEDEMANN.

**Paul D. Bray**, **Robert A. Thompson** und **Jiun Shyr**, *Die Fraktionierung von Holzschliff und ihre Beziehung zur Raffination*. Die Verss. wurden mit Handesschliffen u. dem Trennsieb nach APPLETON (*Appleton selective screen*) durchgeführt. Der App. hatte 4 Kammern u. Siebe mit 24, 50, 90 u. 200 Maschen. Es fand sich, daß der APPLETONsche App. genügend genau sortiert u. ein brauchbares Hilfsmittel zur techn. Kontrolle der Raffineurarbeit darstellt. (Paper Trade J. 104. Nr. 5. 33—34. 4/2. 1937.) FRIEDEMANN.

**James Strachan**, *Leimungsprüfungen für Schreibpapier*. Methoden, bei denen das Durchschlagen von Fl. gemessen wird (Tintenstrichmeth., die Zucker-Farbstoffmeth. u. elektr. Meßmethoden); Absorptionsmethoden. Ermittlung des Harzgehalt. durch chem. Analyse ist zwecklos. Zur Ausführung der Proben muß nach Vf. frische Eisen-Gallustinte benutzt werden, noch besser ist gewöhnliche rote Tinte. Gleiche Feuchtigkeit der Proben ist unbedingt nötig. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 93. Nr. 2. Techn. Suppl. 17—18. 1/2. 1937.) FRIEDEMANN.

**H. L. Mellen**, *Fettdichtigkeit von Papier*. Von Mitgliedern der T a p p i wurden folgende fettdichte Papiere geprüft: ungebleicht fettdicht, gebleicht fettdicht, hochkalanderetes Sulfitpapier, gebleichtes Pergamyn u. vegetables Pergament. Es wurde die *Terpentindurchlässigkeit* von der Sieb- u. von der Filzseite her untersucht. Auf Grund der Verss. u. Einwendungen gegen die ursprüngliche Meth. wurde eine *standardisierte Terpentimethode* ausgearbeitet u. als Standardmeth. vorgeschlagen. (Paper Trade J. 103. Nr. 26. 29—31. 31/12. 1936.) FRIEDEMANN.

**F. H. Guernsey** und **L. T. Howells**, *Bestimmung des Abbaugrades von Cellulose aus Viscositätsmessungen*. Die in Fabriken übliche Qualitätsprüfung durch Festigkeitsmessungen an Fasern u. Geweben ist unzuverlässig, indem durch mechan. Abnutzung die Festigkeit abnehmen kann, ohne daß ein chem. Abbau stattfindet u. in anderen Fällen trotz chem. Abbaues die Festigkeit weitgehend erhalten bleiben kann. Als sicherstes Maß für die Beschaffenheit der Cellulose empfehlen Vf. die Viscosität in Kupferoxydammoniak u. nur zur Ergänzung Festigkeitsmessungen. Zum Gebrauch in Fabriken wird ein Viscosimeter empfohlen, bei dem die Ausflußzeit aus einem büretteartigen Gefäß gemessen u. das Ergebnis in reciproken Poises, „Beweglichkeits“- oder „Abbau“-Einheiten (C. T. U. = Chemical Tendering Unit) angegeben wird. — Einteilung von Cellulosepräpp. in 6 Klassen nach Abbaugrad u. Beweglichkeit ihrer Lösungen. — Vorteile der neuen Beurteilungsweise, bes. für Wäschereien. — Beschreibung des Meßgerätes mit 2 Abb. im Original. (Amer. Dyestuff Reporter 26. 62—67. 8/2. 1937.) NEUMANN.

**Karin Schulze**, *Quantitative Bestimmung von Zellwolle in Mischgespinnsten durch mechanische Trennung*. Nach Anfängen einer der zu trennenden Faserarten in einem möglichst tiefen Farbton, wofür Beispiele gegeben werden, kann auf Grund der Farbenkontraste die Trennung ohne Schwierigkeiten mit bloßem Auge oder einer einfachen Lupe vorgenommen werden. Ergebnisse durchgeführter Mischgarnanalysen. (Mh. Seide Kunstseide 42. 52—55. Febr. 1937.) SÜVERN.

**Anton Sauerwald** und **Fritz Knittler**, Wien, *Textilhilfsmittel*, bestehend aus 55% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Ammoniak soda), 30% Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 10% Na-Lactat, 5% α-naphthalinsulfonsaures Na u. gegebenenfalls etwas Seife oder Seifenpulver. (Oe. P. 148 473 vom 24/4. 1936, ausg. 25/1. 1937.) SCHWECHTEN.

**Meigs, Bassett & Slaughter, Inc.**, übert. von: **George R. Bencraft**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Reinigung von Bastfasern*. Man behandelt Bastfasern mit einer Lsg., die 15—40% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> auf das Gewicht der Fasern enthält, unter Kochen 2—6 Stdn. unter 2,1—6,3 at, wäscht mit W. nach u. kocht die so behandelte Faser mit einer Seifenlösung. (A. P. 2 054 779 vom 24/9. 1934, ausg. 15/9. 1936.) PROBST.

**Luigi Roffeni Tiraferri**, Bologna, und **Carlo Mazzetti**, Rom, Italien, *Degummierung von Textilfasern*. Man taucht die Textilfaser in einem gewöhnlichen Autoklav in eine 5—15 (Gewichtsteile) Schutzkoll., z. B. Casein oder auch Albumin, Leim, Gelatine, organ. Sulfonsäuren, Oleate, Stearate oder Palmitate des Na oder K enthaltende wss. Lsg., setzt 1—5 NaOH u. hierauf Seife zu dem Gemisch u. erhitzt schließlich unter Drucken von 2—6 at, wäscht u. trocknet. (A. P. 2 064 130 vom 23/6. 1934, ausg. 15/12. 1936. It. Prior. 4/7. 1933.) PROBST.

**Ernesto Piletti**, Genua, *Spinnfasern aus Maulbeerbaumrinde*. Die Rinde wird 1—2 Stdn. mit 2—4<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Sodalaug (berechnet auf das Rohmaterial) abgebrüht, durch zwei Paar Riffelwalzen unter Berieseln mit W. geschickt u. sowohl hierbei, als auch während des anschließenden Waschens unter Bewegen entbastet. Die Faserbündel werden nunmehr 2 Stdn. in einer wss. Kalk-Sodalaug (5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> des Ausgangsmaterials) gekocht, geschwungen, gewaschen, nochmals 2—4 Stdn. in einer Kalk-Soda-NaOH-Lauge (3 : 3 : 1) bis zum Sieden erwärmt, gewaschen u. mit 0,4<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Mineralsäure nachbehandelt; als Erweichungsmittel dient eine 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. Olivenölseifenlsg. mit einem Zusatz von 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Talk, der durch das nachfolgende Klopfen der Fasern wieder entfernt wird. Die Faserabfälle finden bei der Papier-, Schießbaumwolle-, Netz- u. Filzherst. Verwendung. (It. P. 329 275 vom 27/4. 1935.) SALZMANN.

**Joseph L. Goodale**, Ipswich, Mass., V. St. A., *Behandlung von Holz zum Schutze gegen Bohrwürmer, Termiten u. dgl. durch Imprägnierung mit einer koll. Lsg. von Arsenulfid (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), die ein Schutzkoll., wie Gelatine (I), enthält*. Zur Herst. dieser Lsg. wird z. B. eine I enthaltende Na<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>-Lsg. mit einer Ca-Polysulfidlsg. verrührt. Die natürlichen Gerbstoffe des Holzes (Tannin) fallen die Koll. aus. (A. P. 2 062 877 vom 15/3. 1935, ausg. 1/12. 1936.) GRÄGER.

**Paul Poulain** und **Auguste Bourgeat**, Frankreich, *Kreosotbehandlung von Holz, besonders für Leitungsmasten*, vorzugsweise von solchem Holz, das noch einen gewissen Feuchtigkeitsgeh. (bis etwa 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) aufweist. Es wird leichtes Kreosot „type P. T. T.“ bei einer Temp., bei der es die gleiche Viscosität wie W. hat, etwa 55° unter einem Druck von 10—50 at verwendet. (F. P. 804 743 vom 6/1. 1936, ausg. 31/10. 1936. Luxemb. Prior. 8/1. 1935.) GRÄGER.

**Soc. Kestner & Co.**, Belfort, *Holzkonservierungsmittel zum Schutze gegen Fäulnis u. Feuer*, bestehend aus essigsaurom Fe (I), wie es bei der Holzdest. gewonnen wird, dem noch fungicide u. antikryptogame Mittel, wie Zn- u. As-Salze, zugesetzt werden. Eine wirksame Mischung besteht aus 90<sup>0</sup>/<sub>10</sub> I, 6<sup>0</sup>/<sub>10</sub> anderen Holzdest.-Prodd., wie Ölen, 3<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Zn-Acetat u. 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> As-Salz. (F. P. 807 119 vom 26/9. 1935, ausg. 5/1. 1937.) GRÄGER.

**Ing. Cristiano & Golasmici**, Mailand, *Feuerfestmachen von Kork, Holz oder anderen ähnlichen Bau- und Isolierstoffen* durch Bestreichen oder Bespritzen mit einer Mischung aus gleichen Teilen von K<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> oder Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> oder CaCO<sub>3</sub> u. Asbestfasern. Zur Erhöhung der mechan. Festigkeit kann der Anstrich noch mit einem Drahtnetz überzogen werden. In gleicher Weise kann man auch einen Zementbrei mit oder ohne Zusatz von Asbestfasern verwenden. (It. P. 329 906 vom 12/4. 1935.) GRÄGER.

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Carl J. Malm**, Rochester, N. Y., und **Charles L. Fletscher**, Kingsport, Tenn., V. St. A., *Herstellung von Celluloseestern*. Man verestert Zellstoff in faseriger Form, z. B. Baumwollinters, im Schoße eines zwischen 40 u. 210° sd. Mineralöldestillats, wie Lg., PAe., „Stoddard Solvent“, Kerosin, Gasolin, Naphtha, u. setzt außerdem noch einen halogenierten KW-stoff, z. B. Äthylen-, Propylenchlorid, Trichloräthylen, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chlf., auch Bromide, Jodide oder Fluoride, zu. Z. B. 30 lbs. Baumwollinters werden bei Raumtemp. zu einem Gemisch von 90 lbs. „Stoddard Solvent“, 120 lbs. Äthylenchlorid, 90 lbs. Essigsäureanhydrid u. 810 ccm eines aus 3 (Vol.-Teilen) Phosphorsäure u. einem Schwefelsäure bestehenden Katalysator hinzugefügt. Unter zeitweiligem Rühren steigt die Temp. innerhalb 4 Stdn. auf 49°. Die M. wird so lange auf dieser Temp. gehalten, bis eine daraus entnommene Probe nach Waschen u. Trocknen in einem Gemisch von 85 (Teilen) Chlf. u. 15 A. lösl. ist. Das dauert gewöhnlich 10—15 Stunden. (A. P. 2 047 278 vom 19/5. 1933, ausg. 14/7. 1936.) PROBST.

**New Prozess Rayon, Inc.**, Del., übert. von: **William Henry Furness**, National Park, N. J., *Herstellung von Kupferkunstseide*. Man mischt 150 lbs. Kupferhydroxyd, 300 lbs. Baumwollinters u. 900 lbs. NH<sub>3</sub>-W., entzieht 150 lbs. wasserfreies NH<sub>3</sub> durch Evakuieren u. verd. hierauf mit W., bis der Cellulosegeh. der so bereiteten Spinnlsg. ca. 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub> beträgt. (A. P. 2 047 466 vom 24/2. 1932, ausg. 14/7. 1936.) PROBST.

**Du Pont Rayon Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Andre Gislon**, Lyon, Frankreich, *Verbesserung der physikalischen Konstanten von Acetatkunstseide*. Man quillt den Faden in symm. Dichloräthylen u. unterwirft ihn gleichzeitig einer Streckung um 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Bei nur geringer Senkung der Dehnung tritt eine beträchtliche Steigerung der Festigkeit ein. (A. P. 2 052 974 vom 18/2. 1933, ausg. 1/9. 1936. E. Prior. 22/6. 1932.) **PROBST.**

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: **René Picard**, Vaulx-en-Velin, und **René Fays**, Gauchy, Frankreich, *Erhöhung der Anfärbbarkeit von Viscosekunstseide*. Man verspinnt Viscose mit einem Zusatz von 0,1—7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Alkalisulfantimoniat, das in irgendeiner Stufe des Herst.-Prozesses oder vor oder während der Reifung einverleibt worden ist. (A. P. 2 064 355 vom 17/7. 1935, ausg. 15/12. 1936.) **PROBST.**

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: **René Picard**, Vaulx-en-Velin, und **René Fays**, Gauchy, Frankreich, *Erhöhung der Anfärbbarkeit von Viscosekunstseide*. Man verspinnt Viscose mit einem Alkalihydrosulfitegehalt von 0,1—7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, das während der Herst. oder im Verlaufe der Reifung zugesetzt worden ist. (A. P. 2 064 356 vom 17/7. 1935, ausg. 15/12. 1936.) **PROBST.**

**North American Rayon Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Rudolph S. Bley**, Elizabethton, Tenn., V. St. A., *Herstellung von kautschukhaltigen, künstlich geformten Gebilden aus Viscose oder Kupferoxydammoniakcellulose*. Der Spinnlg. wird ein Allopren genannter chlorierter Kautschuk, vorzugsweise gelöst in organ. Lösungsm., auch zusammen mit Weichmachern, z. B. Dibutylphthalat, Butyloleat, natürlichen u. künstlichen Harzen, u. Vulkanisationsmitteln, z. B. S, Se, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, m-Dinitrobenzol, Di-u. Triphenylguanidin, Tetramethylthiuram, Piperidinderivv., fein verteilt oder in der Spinnlg. gelöst, zugesetzt. Das Allopren, welches in Mengen von 0,5—20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> verwendet wird, ist eine Verb. etwa der Formel C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>17</sub>. (A. P. 2 060 786 vom 8/10. 1934, ausg. 17/11. 1936.) **PROBST.**

**North American Rayon Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Rudolph S. Bley**, Elizabethton, Tenn., V. St. A., *Herstellung von künstlich geformten Gebilden mit mildem Glanz*. Der aus Viscose oder Kupferoxydammoniakcellulose bestehenden Spinnlg. wird ein Phenyl-naphthalin der Formel C<sub>16</sub>H<sub>7</sub>(R<sub>1</sub>)<sub>x</sub> zugesetzt, worin R<sub>1</sub> eine Phenylgruppe bedeutet. Es sind auch Alkyl-naphthaline geeignet. (A. P. 2 060 787 vom 8/9. 1934, ausg. 17/11. 1936.) **PROBST.**

**North American Rayon Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Hellmut Siebourg**, Elizabethton, Tenn., V. St. A., *Herstellung von schwach matten, künstlich geformten Gebilden*. Der Viscose- oder Kupferoxydammoniakcellulosespinnlg. wird eine zwischen ca. 125 u. 150° sd. Mineralölfraction, gegebenenfalls zusammen mit einer geringen Menge TiO<sub>2</sub>, zugesetzt. (A. P. 2 063 001 vom 16/7. 1934, ausg. 1/12. 1936.) **PROBST.**

**The manufacture of pulp and paper; a textbook of modern pulp and paper mill practice;** v. 3. 3 rd. ed. New York: Mc Graw-Hill. 1937. 8°. 6.50.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**Stephen P. Burke** und **Richard Downs**, *Oxydation von pyritischem Schwefel in Kohle*. Unterss. über die Rk.-Fähigkeit von pyrit. S mit O<sub>2</sub> u. W. (Bldg. von FeSO<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sowie seine Extraktion mit Wasser. Die Ergebnisse sind wichtig für die Erkenntnis über die Entstehung saurer Grubenwässer. (Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Techn. Publ. Nr. 769. 18 Seiten. 1937.) **DREWS.**

**R. C. Smith** und **H. C. Howard**, *Über die Aromatisierung der Cellulose durch Erhitzen*. Die Anwesenheit von C<sub>6</sub>-Ringabkömmlingen, wie Bzl. u. Diphenyl, wurde an Präpp., die durch Erhitzen von Cellulose bei Temp. bis zu 400° hergestellt worden waren, nach Oxydation u. nachfolgender Decarboxylierung nachgewiesen. Die Ausbeute an aromat. KW-stoffen ist von der gleichen Größenordnung wie bei Pittsburger bituminösen Kohlen. Die Anwesenheit von C<sub>6</sub>-Ringstruktur in bituminösen Kohlen schließt also nicht die Möglichkeit aus, daß solche Kohlen aus Cellulose entstanden sind. (J. Amer. chem. Soc. 59. 234—36. 8/2. 1937. Pittsburgh, Penna, Carnegie Institute of Technology.) **STENZEL.**

**L. Ja Markowski**, *Die Reaktionsfähigkeit von kohlenstoffhaltigen Substanzen*. Der Flammpunkt der Kohlen wurde nach der therm. Meth., d. h. nach dem Knick der Temp.-Kurve der im O<sub>2</sub>-Strome erhitzten Kohle bestimmt. Bei wiederholten Bestimmungen des Flammpunktes wird häufig eine Erniedrigung, seltener eine Erhöhung beobachtet;

nach einigen Bestimmungen bleibt aber die Größe unverändert. Diese Grenzflammpunkte scheinen für das betreffende Material am meisten charakterist. zu sein. Untersucht wurde ferner der Flammpunkt der rohen u. der bei 800—2500° ausgeglühten Proben. Roher Erdöl- u. Pechkoks hatten die Flammpunkte 465 u. 560°; Elektrodenkoks 550°, Hüttenkoks, wegen des hohen Aschengeh., 460°. Die untersuchten Anthrazite hatten sämtlich den Flammpunkt 500—505°. Beim Ausglühen beginnen die Flammpunkte der C-haltigen Materialien sich auszugleichen; bei 2500° calcinierte Anthrazite u. Koks haben prakt. den Flammpunkt von 660—670°; eine Ausnahme macht nur Holzkohle, deren Flammpunkt niedriger war. Bei Anwendung für Elektroden hat also in bezug auf Resistenz gegen Luft kein C-Material bes. Vorzüge. Die zerkleinerten Kohle- u. Graphitelektroden, bereitet aus feinkörnigem Material, hatten weit niedrigere Flammpunkte als das Rohmaterial. So zeigten die Elektroden aus Erdölkoks den Flammpunkt 520°, der bei 1200° geglühte Koks den Flammpunkt 605°. Das wird erklärt durch die Kornstruktur der Elektroden, d. h. ihre höhere Mikroporosität; das Elektrodenmaterial soll deshalb möglichst kompakt sein. Auf den Gang der Flamm-punktkurven, die „Entzündungsgeschwindigkeit“ ist die Granulation von Einfl.: je kleiner das Korn, desto schneller ist der Temp.-Anstieg; er ist für Staub sprungartig, unabhängig von Natur u. Ursprung. Beim 2—3-mm-Korn hat der Ursprung bereits großen Einfl. auf die Art des Temp.-Anstieges. Die Kurven für die geglühten Prodd. sind viel flacher als für die Rohmaterialien. Quantitativ ließen sich diese Differenzen der Entzündungsgeschwindigkeit als die Tangente des Winkels von Entzündungskurve u. der Geraden der Temp.-Zunahme des Ofens wiedergeben:  $d T/d \tau = \Delta T/\Delta \tau$  ( $T =$  Temp.,  $\tau =$  Zeit). Der Einfl. mineral. Zusätze auf den Entzündungspunkt wurde an Graphit, Elektrodenkoks u. Anthrazit untersucht. Das Tränken mit Salzen hat mit Ausnahme von  $Al_2(SO_4)_3$  stets den Flammpunkt erniedrigt. Bei Graphit wurde der Flammpunkt durch  $Na_2CO_3$  u.  $FeCl_3$  um 90° erniedrigt, durch  $Al_2(SO_4)_3$  um 65° erhöht. Beim Elektrodenkoks erniedrigte  $FeCl_3$  den Flammpunkt um 45°,  $CaCl_2$  um 55°,  $K_2CO_3$  um 45°;  $Al_2(SO_4)_3$  erhöht den Punkt um 40°. Beim Anthrazit erniedrigten Cu-Salze den Flammpunkt um nahezu 200°. Niederschlagen von  $Fe_2O_3$  auf den C-Stoffen hat den Flammpunkt etwas erhöht. Die nach BÄHR (Stahl u. Eisen 44 [1924]. 1) gegen  $CO_2$  bestimmte Rk.-Fähigkeit (bei 1000°) zeigte nur in groben Zügen eine lineare Beziehung zum Flammpunkt; bei einem u. demselben Material ist aber die Beziehung streng linear. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 7. 574—85. Juli 1936.)

SCHÖNFELD.

**M. N. Gratschewski**, *Das Problem der Vergasung örtlicher Brennstoffe und der Ferngasversorgung von Moskau*. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 7. 676—93. Aug. 1936.)

SCHÖNFELD.

**G. B. Kagan und W. M. Schtscherbina**, *Vergasung ukrainischer Braunkohlen unter Druck*. Vff. beschreiben kurz die laboratoriumsmäßigen Verss. der Vergasung von ukrain. Braunkohlen unter Druck mit  $O_2$ -Wasserdampf, die zu einem calorie-reichen Gas mit über 4000 cal/cbm führten; das Gas hatte nach der  $CO_2$ -Entfernung etwa folgende Zus.:  $CO_2$  3,0%;  $CmH_n$  1,0%;  $CO$  40,0%;  $CH_4$  9,7%;  $H_2$  46,3%. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chimitschni Shurnal] 11. 250—52. 1936. Charkow, Chem.-Technol. Kirow-Inst.)

v. FÜNER.

**I. P. Nichamow**, *Reinigung von Gasen durch Phenolatlösungen*. Günstige Ergebnisse der Entschwefelung von  $H_2S$ -haltigen Gasen durch  $NaOH$ -Lsgg. der Schiefer-teerphenole; gleichzeitig wird auch  $CO_2$  von der Phenolatlg. aufgenommen. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 7. 820—31. Sept. 1936.)

SCHÖNF.

**Géza Kállai**, *Bergbau und Verwertung des Brennschiefers (Kukersit) von Estland*. Vortrag. Vork., Geologie, Zus., Verwertung zur Heizung u. Ölgewinnung. (Bányászati Kohászati Lapok 70. 33—42. 1/2. 1937. Rudabánya, Ungarn, [Orig.: ung.] SAILER.

**Aurél Bognár**, *Druckhydrierung einer Kohle in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel*. (Vgl. C. 1936. II. 1095.) Es wurde eine Eozänkohle in Ggw. verschied. Lösungsmittel hydriert. Entstehen aus einem Lösungsm. während der Hydrierung Gase oder niedrig sd. Fl. u. sind die Ergebnisse schlecht, da die zur Hydrierung nötige fl. Phase fehlt; diejenigen Lösungsmittel wirken vorteilhaft, welche selbst nicht hydriert werden. Viel Lösungsm. anwendungszu, ist nicht ratsam, da hierdurch der  $H_2$ -Verbrauch unnötig groß wird. Die Wirksamkeit der angewandten Lösungsmittel nimmt nach folgender Reihenfolge ab: Tetralin, Kresol, Dekalin, Anilin, Bzl., Petroleum (Rumänien), Gasöl (Kalifornien), Pyridin. (Magyar Chem. Folyóirat 42. 162—68. Okt./Dez. 1936. Buda-pest, Techn. Hochsch. [Orig.: ung.; Ausz.: dtsch.]

SAILER.

**N. Saruchanoff**, *Kurzer Umriß der Nachkriegsentwicklung der russischen Erdölindustrie.* (Petroleum 32. Nr. 40. 1—8. 7/10. 1936.) WALTHER.

**K. H. Clough**, *Eine Untersuchung über Permeabilitätsmessungen und ihre Anwendung auf die Ölindustrie.* I.—III. Nach Angaben der Definition u. der Einheiten für die Durchlässigkeit (Permeabilität) werden einfache Formeln entwickelt, die gestatten, die experimentellen Messungen auszuwerten, u. die einfachen Apparate zum Extrahieren des Bohrkerns u. zum Messen der Durchlässigkeit beschrieben. Gemessen wird der Druckabfall, der beim Leiten einer Fl. (oder eines Gases) durch ein Stück des Bohrkerns eintritt. Ausgewertet wird mit Hilfe von Diagrammen. Auch die Durchlässigkeit von Sanden läßt sich messen, wenn auch weniger genau. Aus der Durchlässigkeit der verschied. Gesteinsschichten eines Bohrloches kann man die günstigste Stelle für das Perforieren der Rohre feststellen. (Oil Weekly 83. Nr. 3. 33—34. Nr. 4. 27—34. Nr. 5. 54—56. Nr. 6. 46—54. Nr. 7. 42—50. Nr. 8. 39—44. 2/11. 1936.) WALTH.

**N. A. Orlow, K. F. Protjanowa und W. P. Flegontow**, *Beiträge zur Erforschung der chemischen Natur von Erdölgasteer.* Untersucht wurden die KW-stoffe der höheren Fraktionen des Erdölteers, gebildet bei der pyrogenen Zers. verschied. Erdölprodd. in liegenden Pintschretorten bei 700—800°. Der nicht entwässerte Teer hatte die D. 0,910. Dest.: 80—130° 29,17%; 130—150° 12,23%; 150—200° 7,94%; Rückstand 50,66%. Die erste Fraktion, enthaltend Bzl. usw., wurde nicht untersucht. Die zweite diente, nach Ausscheidung der Fraktion 140—150°, zur Isolierung von *Styrol*. Die Fraktion 157—173° wurde mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von Olefinen befreit u. fraktioniert. Aus der Fraktion 160—170° wurden die Sulfonsäuren bereitet u. aus diesen *Mesitylen* gewonnen, sowie *Pseudocumolsulfonsäure*.  $\frac{2}{3}$  der Fraktion 157—173° waren ungesättigt. Durch Bromieren konnte *Hydrindenoxybromid* nachgewiesen werden, so daß in der Fraktion *Inden* enthalten ist. Aus der Fraktion 175—180° wurde *Inden* als Pikrat ausgeschieden. Das H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Polymerisationsprod. aus der zur Isolierung von Pseudocumol u. Mesitylen dienenden Fraktion besteht wohl in der Hauptsache aus „*Indenharz*“ u. bildet bei der Dest. neben fl. KW-stoffen  $\beta, \beta$ -*Dinaphthyl*. Zur Unters. der Fraktion 200—300° wurde sie in enge Fraktionen dest. u. diese in Pikrate liefernde u. keine Pikrate bildende KW-stoffe getrennt u. die aus den Pikraten regenerierten KW-stoffe untersucht. Auf diese Weise konnten in der Fraktion 200—300°  $\alpha$ -u.  $\beta$ -*Methylnaphthalin*, *Acenaphthen*, *Naphthalin*, *Anthracen* u. *Phenanthren* isoliert werden. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 7. 748—58. Sept. 1936.) SCHÖNFELD.

**R. S. Jakowlew**, *Spalten von Torfdestillaten zu Benzin.* Spalten der Paraffinfraktion von Hochmoorteer im Autoklaven bei 425° ergibt bis zu 25% Bzn. (bis 220°) bei geringer Koksblgd. (0,6%/o). Wird bis auf Koks gecrackt, so erhält man bis zu 45% Rohbenzin u. bis 13% Koks. Das Bzn. steht in der Zus. dem Erdölspaltbenzin nahe; enthält aber bis 5% saure Verb. (Phenole). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-u. Laugenbehandlung ergibt 89—90% Raffinat. Beim Spalten bilden sich bis 6% H<sub>2</sub>O u. viel CO<sub>2</sub> im Gas. Bei Spalten in der Dampfphase bei 600—650° wurden in einer Operation 25—33,5% Bzn. erhalten, bei nochmaligem Cracken bis 46,8%. Die Torfteerdestillate neigen mehr zur Koksblgd. als Erdölprodukte. Das Bzn. hatte nach ZnCl<sub>2</sub>-Reinigung hohe Octanzahlen (87); das Bzn. war reich an Aromaten. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 7. 767—81. Sept. 1936.) SCHÖNFELD.

**R. S. Kuryndin, N. W. Popowa und K. A. Nakladowa**, *Reinigung und Stabilisierung von Schwelbenzin.* Als Antioxydantien für Schwelbenzin eignen sich gut die höheren Phenole aus Humus-u. Sapropelhumuskohlen. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 7. 784—97. Sept. 1936.) SCHÖNFELD.

**A. W. Kirssanow und A. F. Nowikowa**, *Die Chemie der Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen der Schmieröle. I. Selektive Extraktion der Öle aus Tschussowajaserdöl mit Anilin.* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH war mit den Fraktionen eines Tschussowajaschmieröles, Kp. 290—350° in jedem Verhältnis mischbar. Mit Anilin bilden die Fraktionen dagegen 2 Schichten, wobei eine Trennung erfolgt in Fraktionen mit etwas höherer D. (Differenz 0,04—0,18), n<sub>D</sub> (Differenz 0,023—0,096), JZ. (Differenz 8—11). Im Anilin scheinen sich arom. Verb. u. bestimmte S-Verb. des sehr S-reichen Öles aufzulösen, während die gesätt. KW-stoffe u. a. S-Verb. ungelöst bleiben. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 9. 1638—48. 1936.) SCHÖNFELD.

**W. I. Kusnetzow und I. R. Rominski**, *Raffination von Montanwachs mit Chromsäure.* Günstige Ergebnisse der Bleichung von Montanwachs russ. Ursprungs mit CrO<sub>3</sub>,

(Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 7. 798—802. Sept. 1936.) SCHÖNFELD.

**N. S. Kowarski** und **W. A. Nosdrejew**, *Straßenbarbitumen aus Schieferpech*. Zur Herst. von Asphaltbitumen aus Schieferteer ist das Behandeln mit Luft bei hohen Temp. das geeignetste Verfahren. Günstigste Temp. der Luftenw. 260—280°. Geeignetstes Rohmaterial Schwelteer. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 7. 714—23. Aug. 1936.) SCHÖNFELD.

**W. I. Dudawski** und **A. K. Schmidt**, *Methodik der Probenahme von Handelskohlen und Anthraziten*. (Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] 7. 585—98. Juli 1936.) SCHÖNFELD.

**M. Vukadinović**, *Das Problem der Aschebestimmung bei Kohle*. In Vgl.-Vers. bei 800 u. 1000° wird die Asche von Stein- u. Braunkohlen u. Ligniten aus Serbien u. Bosnien bestimmt. Da bei höherer Temp. die Werte oft zu niedrig ausfallen, ist anzunehmen, daß in der Asche Bestandteile enthalten sind, die zwischen 800 u. 1000° Zers. erleiden. Es wird empfohlen, die Aschebest. im elektr. Ofen bei 700—800° durchzuführen. (Glassnik chemiskog Druschwa Kralewine Jugoslawije [Bull. Soc. chim. Royaume Yougoslavie] 7. 35—39. 1936. Belgrad [Bcograd], Lab. d. Generaldirektion d. Eisenbahnen. [Orig.: kroat.; Ausz.: franz.]) R. K. MÜLLER.

—, *Erreichbare Genauigkeit der Klopfmessungen von Brennstoffen für Verbrennungsmaschinen*. Die Fehlergrenze von Prüfungen des Klopfwertes beträgt durchschnittlich 0,465 Octaneinheiten. Bei Handelstreibstoffen sinkt die Fehlergrenze mit steigender Octanzahl. Sie beträgt z. B. bei einer Octanzahl von 55 rund 0,5, bei Octanzahl 75 noch 0,4 u. kann bei geeigneten Vorsichtsmaßnahmen auf  $\frac{1}{4}$  Octaneinheit gesenkt werden. (J. Franklin Inst. 222. 365—66. Sept. 1936.) WALTHER.

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Ejnar W. Carlson** und **Peter J. Wiezevich**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Schutzmittel gegen eine Staubbildung bei der Lagerung fester Brennstoffe*. Um ein Zerfallen fester Brennstoffe beim Lagern zu verhüten, werden sie mit einem Schutzmittel überzogen, daß aus Säureteer, wie er bei der Raffination von Mineralölen mit Säuren anfällt, gewonnen wurde. Zur Herst. des Schutzmittels wird der Säureschlamm mit NH<sub>3</sub>, Aminen oder Aminoalkoholen neutralisiert u. die so gewonnene wss. Lsg. auf eine Konz. von 2—25%, zweckmäßig auf 10—15% sulfonsaure Salze eingestellt. (A. P. 2 062 350 vom 8/11. 1932, ausg. 1/12. 1936.) J. SCHMIDT.

**Adalbert Zikmund**, Budapest, *Behandeln von Kohlenstoff enthaltenden Stoffen*, wie Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz, Bitumen, pflanzliche u. tier. Fette, Öle, Mineralöle, in der Wärme mit Sapropele oder diesem ähnlichen Schlammarten. Dem Schlamm kann man auch bekannte Katalysatoren zumischen. Er kann ferner bis zu 50% W. enthalten. Man erhält z. B. bei der Schwelung von Braunkohle bei 550° eine 65—75%ig. Ausbeutesteigerung. (Ung. P. 115 358 vom 30/9. 1935, ausg. 2/11. 1936.) KÖNIG.

**Hiram J. Carson**, Cedar Rapids, I., V. St. A., *Herstellung von Brenngas aus bituminösen Brennstoffen*. In den Gaserzeuger, der eine obere Entgasungs- u. eine untere Vorgasungszone aufweist, wird ununterbrochen Luft in die Brennstoffsäule in den unteren Teil eingeblasen u. die Blasegase um den Entgasungsschacht geführt. Ein Teil dieser Gase wird abwechselnd in jedem der zwei Regeneratoren, in die abwechselnd Dampf eingeblasen wird, verbrannt. Der auf diese Weise hoch erhitzte Dampf wird in den unteren Teil der Entgasungszone eingeführt u. verhindert so den Zutritt der Blasegase in die Entgasungszone. Der Abzug der Dest.-Gase erfolgt am oberen Ende des Entgasungsschachtes; am unteren Ende der Vergasungszone wird die Schlacke in fl. Form abgezogen. (A. P. 2 054 154 vom 15/7. 1929, ausg. 15/9. 1936.) HAUSWALD.

**Poetter G. m. b. H.**, Düsseldorf, *Beseitigung hochphenolhaltiger Gaswässer in Generatoranlagen*. Verf. zur Beseitigung hochphenolhaltiger, bes. aus der indirekten Gaskühlung stammender Gaswässer in Generatoranlagen, dad. gek., 1. daß die Wässer in vorgewärmter Verbrennungsluft nebelartig zerstäubt u. verdampft werden; 2. daß die Verbrennungsluft für den Generator so hoch vorgewärmt wird, daß das Luft-Gaswasserdampfgemisch überhitzt in den Generator tritt. (D. R. P. 641 369 Kl. 24c vom 27/6. 1934, ausg. 29/1. 1937.) DERSIN.

**Koppers Comp.**, Delaware, V. St. A., übert. von: **Paul van Ackeren**, Essen, *Reinigung und Kühlung von Generatorgasen* oder ähnlichen Gasen aus Gaserzeugern, die für die Herst. von Gas mit Dampf gesätt. Luft betrieben werden. Die Gase werden zunächst mit heißem W. bei einer Temp. oberhalb des Taupunktes des Gases für W. von

Teer befreit, dann einer Schlußkühlung durch Waschen mit kaltem W. unterworfen. Die Sättigung der Luft für die Gaserzeuger erfolgt mittels des ausgebrauchten Heißwassers, die durch dieses geleitet dem Gaserzeuger die schädlichen Bestandteile der Waschlfl. in Form von Dampf zuführt. (A. P. 2 067 029 vom 16/6. 1933, ausg. 5/1. 1937. D. Prior. 18/6. 1932.) HAUSWALD.

**Bernhard Spitzer**, Berlin, *Erzeugung von Wassergas* aus reaktionsfähigen Brennstoffen (Gaskoks, Kleinkoks, Halbkoks oder ähnlichen) in Wassergasgeneratoren mit umkehrbarer Gasströmung, dad. gek., daß während des Aufwärtsströmens Wasserdampf u. während des Abwärtsströmens W. von oben eingeführt wird. Bei abwärtsfallender Vergasung kann zunächst Wasserdampf u. wenig W. oder umgekehrt in die Beschickung eingeführt werden; außerdem kann bei abwärtsfallender Vergasung eine wss. Lsg. eines die Bldg. von CH<sub>4</sub> begünstigenden Stoffes eingeführt werden. (It. P. 328 034 vom 19/9. 1933.) HAUSWALD.

**Röhm & Haas Co.**, Philadelphia, Pa., V. St. A., übert. von: **Edward L. Hellwig**, Bristol, Pa., *Alkalirhodanide*. Man erhitzt eine Suspension von Zn(CN)<sub>2</sub> in einer wss. Alkalicarbonatlsg. in Ggw. von S oder Alkalithiosulfat in geringem Überschuß gegenüber der theoret. erforderlichen Menge. Das Verf. eignet sich bes. zur Verarbeitung von bei der *Leuchtgas*herst. anfallenden Wässern. (A. P. 2 067 806 vom 9/4. 1936, ausg. 12/1. 1937.) DREWS.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt** vormals **Roessler** (Erfinder: **Josef Varga**), Frankfurt a. M., *Druckhydrierung von Brennstoffen und ihren Umwandlungsprodukten*. Das Verf. zur Einstellung der größten Wrkg.-Steigerung von Mo- u./oder W-Katalysatoren in bezug auf die Ausbeute an den gewünschten Rk.-Prodd. bei der Druckhydrierung von Brennstoffen u. ihren Umwandlungsprodd. mit H<sub>2</sub> bei hohem Druck u. hohen Temp. in Ggw. von S durch Änderung der Arbeitsbedingungen ist dad. gek., daß man die H<sub>2</sub>S-Konz. innerhalb der Grenzen von 1—6 Gewichts-%, bezogen auf das Hydriergut, bis zur Erreichung der größten Wrkg.-Steigerung ändert. (D. R. P. 639 762 Kl. 12o vom 13/6. 1928, ausg. 24/12. 1936.) PROBST.

**Paul Marécaux**, Frankreich (Meurthe-et-Moselle), *Raffinierende Hydrierung von C-haltigen Stoffen*. C-haltige Stoffe, z. B. Schieferteeröle, Mineralölrückstände, Steinkohlenteeröle, die S in gebundener Form enthalten, werden zwischen 1 u. 300 at u. bei Temp. zwischen 200 u. 600° der Hydrierung unterworfen. Die S-Verbb. werden dabei in H<sub>2</sub>S umgewandelt, der nach Maßgabe seiner Bldg. bis unterhalb 1% aus dem Kontaktraum entfernt wird, was entweder durch Selektivadsorption oder mittels Absorptionsmittel, z. B. Metalle wie Fe, Ni, Cu, Co, Mn, Sb, Sn, Zn, Al, Pb, Oxyde wie Kalk, Magnesia, Baryt, Oxyde des Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Na, K, Al, Pb, oder Salze wie Carbonate u. natürliche Silicate, oder Sulfide, wie bes. die Sulfüre des Cu, Sb, Bi, Mn, Ni, Co, erreicht wird. Die Wiederaustreibung des H<sub>2</sub>S aus dem Absorptionsmittel kann entweder in getrenntem Raume oder in der Kontaktkammer selbst vorgenommen werden, im letzteren Fall werden die Entschwefelungsmittel zweckmäßig dem Hydrirkatalysator beigemischt. Die bei der Absorption des H<sub>2</sub>S freiwerdende Wärme verwendet man für die Aufheizung des Ausgangsmaterials. Als Kontaktstoffe bei der Hydrierung verwendet man mit koll. Mo-, W- oder V-Säure beladene akt-Kohle. (F. P. 802 801 vom 31/5. 1935, ausg. 16/9. 1936.) PROBST.

**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Vaduz, Liechtenstein, *Behandlung von Katalysatoren für die Druckhydrierung*. Das Verf. nach dem Hauptpatent zur Behandlung von Metallsulfiden beliebiger Herkunft mit S oder flüchtigen KW-stoffhaltigen S-Verbb. oder H<sub>2</sub>S wird dahin abgeändert, daß diese Behandlung bei Atmosphärendruck u. gegebenenfalls bei Ggw. größerer Mengen H<sub>2</sub> durchgeführt wird, oder beim Arbeiten in Ggw. größerer Mengen H<sub>2</sub>, gegebenenfalls bei höherem Druck. (Oe. P. 147 488 vom 24/12. 1931, ausg. 26/10. 1936. Zus. zu Oe. P. 143 658; C. 1936. I. 5585.) PROBST.

**Gasoline Products Co., Inc.**, Newark, N. J., übert. von: **Pike H. Sullivan**, New Rochelle, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren*. Um bei der Spaltung die Abscheidung von Koks in den Spaltrohren zu vermeiden, wird ein schweres Mineralöl unter etwa 42 at bei etwa 450° in der fl. Phase gespalten u. heiß mit 30—40% Rücklauföl, das in der Dampfphase bei 14 at u. 535° gespalten wurde, vermischt, worauf das Gemisch eine weitere Spaltzone bei 500° u. 21 at durchläuft, dann entspannt u. wie üblich aufgearbeitet wird. Das Vermischen erfolgt innerhalb des Spaltofens mittels einer Injektordüse, durch die das schwere Öl das Rücklauföl ansaugt. (A. P. 2 066 808 vom 11/7. 1933, ausg. 5/1. 1937.) J. SCHMIDT.

**Texas Co.**, New York, übert. von: **Le Roy G. Story**, Bronxville, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird in direkter Berührung mit Spaltprodd. fraktioniert. Ein hierbei anfallendes Zwischenkondensat wird bei 400—480° u. 14—42 at gespalten, in Rückstand u. Dämpfe zerlegt. Die Rückstände gehen in die Spaltzone zurück. Die Dämpfe werden, soweit sie schwerer als Bzn. sind, wieder in die Fraktionierzone für das Frischöl eingeleitet, aus der dann ein leichtes Zwischenkondensat zu einer Dampfphasenspaltzone abgezogen wird. Die Prodd. aus der 2. Spaltzone werden in einer Verkokungszone in Koks u. Dämpfe zerlegt. Die Dämpfe aus dieser Zone werden unten in die Fraktionierzone für das Frischöl eingeleitet. Der Rückstand aus der Fraktionierzone wird entweder abgezogen oder in die Verkokungszone eingeleitet. (A. P. 2 065 351 vom 21/4. 1931, ausg. 22/12. 1936.) J. SCHMIDT.

**Texas Co.**, New York, übert. von: **Le Roy G. Story**, Beacon, N. Y., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl (Gasöl) wird in einer Rk.-Kammer bei 450° u. etwa 3,5 at zusammen mit Spaltprodd. einer Dampfphasenspaltzone behandelt. Rückstandsöle aus dieser Stufe werden in einer bes. Zone verkocht. Die Dämpfe aus der Rk.-Kammer werden unter Gewinnung von Gasöl, das in der Dampfphase bei 512—560° u. 12—14 at unter Bldg. von etwa 20—25% Bzn. gespalten u. nach Passieren einer Spaltkammer mit dem Frischöl vermischt weiter aufgearbeitet wird, weiter von Schwebbenzin, das bei etwa 520° u. 12—14 at therm. nachbehandelt wird, u. Bzn. fraktioniert. Die Dämpfe aus der Verkokungszone werden unter Zusatz von Frischöl in Dämpfe u. Rückstandsöl zerlegt, das in die Verkokungszone zurückgeht. Die verbleibenden Dämpfe werden in Gasöl, das zur Dampfphasenspaltzone geht, u. leichtersd. Anteile, die mit den leichtersd. Anteilen der Prodd. der Dampfphasenspaltzone weiter auf Bzn. u. Schwebbenzin aufgearbeitet werden, zerlegt. (A. P. 2 067 865 vom 15/11. 1932, ausg. 12/1. 1937.) J. SCHMIDT.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spaltverfahren*. Mineralöl wird bei etwa 490° u. 21 at in Erhitzerschlange u. Rk.-Kammer gespalten u. die Spaltprodd. werden nach Abtrennung des nicht Verdampfbareren, in einer Fraktionierkolonne auf Bzn. u. Rücklauföl verarbeitet. Das Rücklauföl geht teils in die erste Spaltzone zurück, teils wird es in einer bes. Spaltzone bei 535° u. 3,5 at gespalten u. die Spaltprodd. dieser Spaltzone werden in die Rk.-Kammer oder in den Verdampfer eingeleitet. (A. P. 2 066 693 vom 1/12. 1933, ausg. 5/1. 1937.) J. SCHMIDT.

**Standard Oil Development Co.**, Linden, N. J., V. St. A., übert. von: **Reginald Killmaster**, Stratford, *Spaltverfahren*. Mineralöle, bes. Gasöle, werden in Ggw. von Ton, der vorher zur Reinigung von Schmierölen verwandt wurde, als Katalysator gespalten. Bei Verwendung dieses Katalysators werden Benzine mit höherer Klopfestigkeit als durch Spaltung ohne Katalysator erhalten. (F. P. 806 238 vom 13/2. 1936, ausg. 10/12. 1936. E. P. 456 244 vom 19/2. 1936, ausg. 3/12. 1936. Beide A. Prior. 21/2. 1935.) J. SCHMIDT.

**Justin F. Wait**, New York, N. Y., *Raffination von Mineralölen*. Diese werden unter Spaltung verdampft, vom Nichtverdampften abgetrennt u. in der Dampfphase bei 300—500° mit umlaufendem geschmolzenem Alkalimetall behandelt, wobei dieser Zone noch leichte Gase u. Spaltdämpfe von Prodd. aus einer anderen Spaltzone zugeleitet werden. Die so behandelten Prodd. werden nach Zugabe eines milden Oxydationsmittels (aromat. Nitroverbb.) in mehreren Dest.-Kolonnen dest., die leichteren Anteile werden nachfraktioniert, während die höhersd., deren ungesätt. Verbb. durch die oxydierende Behandlung in durch Alkali angreifbare Form übergeführt sind, einer erneuten Behandlung mit Alkalimetall bei 200—400° unterworfen werden. Die Prodd. werden darauf wieder fraktioniert u. die zurückbleibenden höhersd. werden gegebenenfalls darauf einer 3. Behandlung mit Alkalimetall unterworfen. (A. PP. 2 063 861 u. 2 063 862 vom 24/5. 1933, ausg. 8/12. 1936.) J. SCHMIDT.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Gustav Egloff** und **Jacque C. Morrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von Leichtölen*. Spalt- oder andere Bznn. werden bei etwa 140—315° mit HCl, u. einer wss. Lsg. von Zn-, Cu- oder Hg-Salzen (Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate, Chlorate) in Ggw. von unlösl. Salzen dieser Metalle (Phosphate) zwecks Entfernung der S-Verbb. u. der leichtverharzenden Anteile behandelt. Gleichzeitig kann noch etwas Luft, O<sub>2</sub> oder O<sub>3</sub> zugegeben werden. Die unlösl. Salze können auch auf Trägern, wie Fullererde, Ton, Bentonit, Bauxit, Bimsstein, Ziegelbrocken oder dgl. niedergeschlagen sein. An Stelle obiger Metalle können auch Verbb.

von Sn, Ni, Co, Ca, Ba, Sr, für die unlösl. Salze verwendet werden. (A. P. 2 063 494, 2 063 517 u. 2 063 518 vom 19/6. 1931, ausg. 8/12. 1936.) J. SCHMIDT.

**N. V. Machinerieën-en Apparaten-Fabrieken, Walter Fischer und Karl Hassel**, Utrecht, Holland, *Reinigung von Kohlenwasserstoffen*. Diese, wie Bzn., Leuchtöl, werden mit auf Trägern niedergeschlagenem  $ZnCl_2$  in der fl. Phase bei mindestens  $150^\circ$  unter Druck behandelt u. darauf nach Entspannung mechan. oder durch Dest. von den Polymerisationsprodd. getrennt. Gegenüber der Behandlung in der Dampfphase bietet diese Arbeitsweise den Vorteil, daß die Polymerisationsprodd. nicht auf dem Kontakt verbleiben, sondern mit den KW-stoffen entfernt werden, so daß der Kontakt lange wirksam bleibt. (D. R. P. 640 833 Kl. 23 b vom 16/3. 1932, ausg. 19/1. 1937.) J. SCHMIDT.

**William C. Merchant**, Everett, Mass., V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen*. Diese werden in der Dampfphase zwischen  $200-300^\circ$  über mit Leinöl verformtem  $CuO$  zwecks Entfernung der S-Verbb. u. der ungesätt. Anteile behandelt. (A. P. 2 066 213 vom 6/12. 1933, ausg. 29/12. 1936.) J. SCHMIDT.

**Standard Oil Co. (Indiana)**, Chicago, Ill., übert. von: **Ogden Fitz Simons und Raymond A. Jack**, Hammond, Ind., V. St. A., *Raffination von Motortreibmitteln*. Bznn. werden bei etwa  $3-18^\circ$  mit wss. A. extrahiert, der Extrakt wird unter Zusatz von von  $55-75^\circ$  sd. Leichtbenzin vom Lösungsm. durch Dest. befreit. Man erhält so hochklopfste Bznn., oder auch gleichartige A.-Bzn.-Gemische. (A. P. 2 068 126 vom 11/8. 1933, ausg. 19/1. 1937.) J. SCHMIDT.

**Carlo Agnoletto**, Mailand, Italien, *Herstellung von Benzin aus Destillations-, Spalt- oder anderen Rückstandsölen*. Man dest. diese Öle in Ggw. von  $CH_4$  u.  $0,8-1\%$   $Al_2O_3$  bei Temp. um  $200^\circ$ . (It. P. 333 603 vom 16/2. 1934.) J. SCHMIDT.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Vladimir Ipatieff**, Chicago, Ill., V. St. A., *Polymerisation von Olefinen*. Gasförmige Olefine, z. B. Mineralölsplattprodd., werden bei Ggw. einer Säure des P, deren katalyt. Wrkg. durch Zusätze von Metallsalzen, z. B. Phosphaten, Chloriden oder Sulfaten des Al, Zn, Cd, Hg, Fe, Ni, Co, Cu oder Mg, erhöht worden ist, hauptsächlich in die dimeren u. trimeren Polymerisationsprodd. übergeführt. Die Prodd. sind infolge ihrer hohen Klopfestigkeit als *Motorbrennstoffe* sehr gut geeignet. (A. P. 2 060 871 vom 22/6. 1933, ausg. 17/11. 1936.) PROBST.

**Giuseppe Pier Maria Inghilleri und Alberto Gardella**, Mailand, Italien, *Herstellung von Treibstoffen*. A. u. Gasöl werden in der Gasphase bei  $350^\circ$  über stark mit Alkali imprägnierter Holzkohle in Rohren aus Fe oder Zn behandelt. (It. P. 333 588 vom 28/9. 1935.) J. SCHMIDT.

**Carlo Agnoletto**, Italien, *Herstellung von Motorbrennstoffen* u. a. KW-stoffen. Man dest. Gummiharze, vorzugsweise Latex, von Euphorbiaceen, Landolphiaarten, Manihot u. a. in Ggw. von Gasen oder Dämpfen, chem. Stoffen oder Katalysatoren unterwirft das Destillat allein oder in Ggw. katalyt. wirkender Stoffe der fraktionierten Dest., der therm. Spaltung oder der Hydrierung u. kondensiert die entstehenden dampfförmigen Prodd., während man die Gase zur Beheizung der Dest.-Anlage zurückführt. Außer den als *Motorbrennstoffe* geeigneten fl. KW-stoffen werden noch *akt. Kohle*, *Holzimprägnieröle*, die sich als Schutzmittel gegen Atmosphärien u. Insekten eignen, u. teerige Rückstände, die zur Herst. von Heilpflastern u. zum Wasserdichtmachen verwendet werden können. (F. P. 804 630 vom 7/4. 1936, ausg. 28/10. 1936. It. Prior. 31/1. 1936.) PROBST.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Stabilisieren von Tetraäthylblei und dieses enthaltenden Antiklopfmischungen*. Man setzt dem Tetraäthylblei (I) Alkali-metallfluoride in Ggw. von einwertigen Alkoholen, z. B. *Methanol*, zu, die sowohl ein Lösungsm. für das Fluorid, als auch für I darstellen. Man kann auf diese Weise in I größere Mengen des Fluorids lösen als ohne Verwendung eines Lösungsmittels. Beispiel: Man mischt eine  $1\%$ ig. KF-Lsg. in  $CH_3OH$  im Verhältnis 6:1 mit dem I enthaltenden Antiklopfmittel „Äthylfluid“. (E. P. 459 270 vom 30/6. 1936, ausg. 4/2. 1937. D. Prior. 24/10. 1935.) SCHWECHTEN.

**Standard Oil Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Elmer Wade Adams & Thomas Hunton Rogers**, Hammond, Ind., V. St. A., *Reinigungsflüssigkeit für Kühlsysteme von Verbrennungskraftmaschinen*, enthaltend W., leichtes Mineralöl u. verd. Mineralsäure, z. B.  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ . — Auf 3 Gallonen W. kommen etwa  $0,5-2$  Pints Petroleum u.  $0,2-3,5\%$   $HCl$ . (A. P. 2 063 972 vom 25/5. 1932, ausg. 15/12. 1936.) SCHREIBER.

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.**, übert. von: **Leslie C. Beard jr.**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Schmieröl*. Mineralöl wird gespalten, das hierbei anfallende Rückstandsöl wird unter Vermeidung erneuter Spaltung dest., die leichten Destillate in die Spaltzone zurückgegeben, der Rückstand abgezogen u. die viscosen Destillate durch Extraktion mit fl. SO<sub>2</sub> u. anschließender Entparaffinierung auf Schmieröl verarbeitet, so daß Schmieröle mit einem Viscositätsindex über 65 erhalten werden. (A. P. 2 065 551 vom 14/3. 1934, ausg. 29/12. 1936.) J. SCHMIDT.

**Standard Oil Co.**, übert. von: **Webster B. Kay**, Chicago, Ill., V. St. A., *Behandlung von Schmierölfractionen mit Lösungsmitteln*. Schmierölfractionen werden mit Propan u. Kresol als Lösungsmittel behandelt in mehreren Stufen, wobei die beiden Lösungsmittel die Stufen im Gegenstrom durchfließen. Es wurde gefunden, daß bei 35—43° eine von etwa 17—35 at verlaufende Trennlinie besteht, bei der aus der Öls-g., ohne Bldg. einer Gasphase, zwei fl. Phasen entstehen. Es ergibt sich hierdurch die Möglichkeit, die Zerlegung der Schmierölfractionen mit dem an sich bekannten Lösungsm.-Gemisch bei tieferen Temp. als bisher völlig isotherm. durch stufenweise Druckerniedrigung oder unter gleichzeitiger geringer Temp.-Erhöhung bei der Druckerniedrigung zu zerlegen. (A. P. 2 066 686 vom 22/7. 1935, ausg. 5/1. 1937.) J. SCHMIDT.

**Texas Co.**, New York, übert. von: **Louis A. Clarke**, Fishkill, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Schmierölfractionen mit Lösungsmitteln*. Zwecks Verbesserung der Viscositäts eig. werden Schmierölfractionen mit *Acetylmethylamin*, *Acetyläthylamin* oder *Acetyldiäthylamin* extrahiert. (A. P. 2 067 137 vom 7/5. 1935, ausg. 5/1. 1937.) J. SCHMIDT.

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **William A. Eberle**, Jersey City, und **Marion B. Hopkins**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Raffinieren von Schmierölfractionen*. Diese werden zwecks Abscheidung der färbenden Anteile mit maximal 4 lbs 98°/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je 50 Gallonen behandelt. Die Hauptmenge des Säureschlammes wird durch Absetzen abgetrennt u. das noch schwachsaure Öl durch groben Ton filtriert, wodurch vollständige Neutralisation u. endgültige Farbeinstellung erfolgt. (A. P. 2 066 200 vom 21/4. 1934, ausg. 29/12. 1936.) J. SCHMIDT.

**Texas Co.**, New York, übert. von: **Charles C. Towne**, Poughkeepsie, N. Y., V. St. A., *Entparaffinieren von Schmierölfractionen*. Um die Krystallisationsfähigkeit des Paraffins zu verbessern, werden bei der Entparaffinierung den Ölen neben den selektiv wirkenden Lösungsmitteln eine geringe Menge Kondensationsprodd., wie sie bei der therm. Spaltung von Spaltgasen u. Dest. der hierbei anfallenden fl. Anteile bis auf etwa 225° als Rückstand anfallen (1—10°/o), zugesetzt. Als Lösungsmittel ist bes. ein Gemisch aus etwa 28—35°/o Aceton, 47—57°/o Bzl. u. 15—18°/o Toluol geeignet. (A. P. 2 064 506 vom 7/3. 1934, ausg. 15/12. 1936.) J. SCHMIDT.

**Petroleum Processes Corp.**, Wichita, Kans., übert. von: **Claude F. Tears**, Mountain Lakes, N. J., V. St. A., *Entfärben von Schmierölfractionen*. Diese werden mit 1—10 Voll. verflüssigter, bei n. Temp. gasförmiger KW-stoffe verd. u. unter solchen Bedingungen durch eine Schicht von Adsorptionsmitteln geleitet, daß die KW-stoffe einen Druck von mehr als 11 at aufweisen, aber doch im wesentlichen fl. bleiben. (A. P. 2 067 802 vom 5/7. 1933, ausg. 12/1. 1937.) J. SCHMIDT.

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Entparaffinierung und Entasphaltierung von Mineralölen*. Mineralöle werden zunächst in tert. *Butyl-* oder *Amylalkohol* bei etwa 43—70° gelöst u. darauf durch Abkühlen entweder in 1 oder in mehreren Stufen von Asphalt u. Paraffin befreit. Man kühlt im allg. auf 5—18°. Die Paraffinabscheidung kann durch Zugabe von Kondensationsprodd. aus Naphthalin u. Paraffin gefördert werden. (A. P. 2 062 355 vom 2/6. 1932, ausg. 1/12. 1936.) J. SCHMIDT.

**De Laval Separator Co.**, New York, übert. von: **George J. Strezynski**, Poughkeepsie, N. Y., V. St. A., *Entparaffinieren von Mineralölen*. Mineralöle werden in der Kälte mit Säure behandelt, um Asphalt u. Paraffin gemeinsam abzuscheiden. Gegebenenfalls wird die Säure, wenn sie zu dem bereits auf etwa —17° oder tiefer abgekühlten Öl zugegeben werden soll, vorher auf über 45° erwärmt. Hierdurch wird vermieden, daß die Säure vor der Einw. auf das Öl gefriert u. so unwirksam wird. Die ausgeschiedenen Bestandteile werden durch Zentrifugieren entfernt, wofür eine bes. Vorr. vorgesehen ist, die eine sichere Trennung des Reinöles vom Schlamm gestattet. Die Temp., bei der die Abscheidung von Säure u. Asphalt aus dem bei dem obigen Verf. anfallenden Schlamm bei dessen weiterer Aufarbeitung vor sich gehen soll (etwa

65°), reguliert man durch Zusatz eines zwischen 125 u. 315° sd. Öles mit einer Temp. von etwa 100—170°. (A. P. P. 2 066 164, 2 066 165 vom 27/6. 1935, 2 066 166 vom 25/7. 1935, alle ausg. 29/12. 1936.) J. SCHMIDT.

**Indian Refining Co.**, Lawrenceville, Ill., übert. von: **Francis X. Govers**, Vincennes, Ind., V. St. A., *Entparaffinieren von Mineralölen*. Diese werden mit einem nichtpolaren Lösungsm., wie *Athylendichlorid*, verd., gekühlt, darauf mit etwa 5% eines polaren Lösungsm., wie *fl. SO<sub>2</sub>*, *Aceton*, *Methyläthylketon*, zwecks Erhöhung der Filtrationsgeschwindigkeit des Öl-Paraffingemisches versetzt u. dann filtriert. (A. P. 2 067 050 vom 7/5. 1934, ausg. 5/1. 1937.) J. SCHMIDT.

**Union Oil Co. of California**, Los Angeles, übert. von: **Harmon F. Fisher** und **Blair G. Aldridge**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Entparaffinieren von Mineralölen*. Mineralöle werden mit einem Verdünnungsmittel versetzt, zwecks Abscheidung des Paraffins gekühlt, darauf einem elektr. Feld in einer bes. Vorr. ausgesetzt, worauf ein Teil des Paraffins durch Absetzen u. der Rest durch Filtration entfernt wird. Die Vorr. für die elektr. Behandlung ist derart gestaltet, daß sich durch das sich abscheidende Paraffin keine wesentliche Veränderung des elektr. Feldes ergibt. — Vorrichtung. (A. P. 2 067 162 vom 5/12. 1933, ausg. 5/1. 1937.) J. SCHMIDT.

**Texas Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Robert E. Manley**, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Entparaffinieren von Mineralölen*. Diese werden mit Propan oder Butan verd., unter Verdampfung eines Teiles des Lösungsm. auf —18° oder tiefer abgekühlt, mit einer Filterhilfe versetzt u. unter solchen Drucken in einer Filterpresse vom Paraffin befreit, daß eine merkliche Verdampfung des Lösungsm. aus dem Filtrat nicht erfolgt. Darauf werden Paraffin u. Filtrat vom Lösungsm. wie üblich befreit. (A. P. 2 067 198 vom 25/7. 1931, ausg. 12/1. 1937.) J. SCHMIDT.

**Standard Oil Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Joseph W. Sparks**, Hammond, Ind., V. St. A., *Herstellung von Straßenöl* aus Druckteer durch Behandeln mit 0,05—1,00% Chlorgas, verd. mit Luft bei 80—300°F. Durch diese Behandlung wird der Anteil des Teers, der in Hexan lösl. ist, vergrößert. (A. P. 2 059 051 vom 29/12. 1932, ausg. 27/10. 1936.) BRAUNS.

**Wigankow & Sachse, Neuzeitlicher Straßenbau, G. m. b. H.**, Berlin-Tempelhof, *Herstellung von Straßenbaumassen*. Steinklein wird mit heißfl. Bitumen überzogen. Die M. wird in Kühltrommeln bis zum Tropfpunkt des Bitumens abgekühlt, u. zwar unter Zuhilfenahme von kalter Luft, in der feinverteilte Mineralstoffe schweben. Die Luft durchstreicht die Kühltrommeln in gleicher oder in entgegengesetzter Richtung wie das Kühlgut; hierbei schlagen sich die Staubteilchen an der Bitumenoberfläche nieder u. verhindern so ein Zusammenkleben der Steinbrocken. (E. P. 455 247 vom 9/8. 1935, ausg. 12/11. 1936.) HOFFMANN.

**Willie L. Holbrook** und **William R. Parker**, Houston, Tex., V. St. A., *Herstellung bituminöser Straßenbaumassen*. Gereinigte Muschelschalen werden zerkleinert u. durch Vermischen mit einer Bitumenemulsion mit einem dünnen Bitumenüberzug versehen. (A. P. 2 063 893 vom 12/1. 1935, ausg. 15/12. 1936.) HOFFMANN.

**Gerhard Sternberg**, Hannover, *Herstellung von Makadamstraßenbelagmassen*. Kaust. gebrannter Magnesit wird mit Füllstoffen, wie Sand, u. mit MgCl<sub>2</sub>-Lauge vermischt, worauf der M. geringe Mengen Bitumen, welches durch Zusatz von Bzn. verd. ist, zugesetzt werden. (D. R. P. 641 183 Kl. 80 b vom 16/4. 1933, ausg. 22/1. 1937.) HOFFMANN.

## XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

**A. Schleicher** und **R. Köster**, *Über die Verwendungsmöglichkeit des Elektrofilters im Gasschutz*. Verss. zur Reinigung kampfstoffhaltiger Luft durch Elektrofilter zeigten die Abhängigkeit von Temp., Flüchtigkeit der Substanz, ihrer Beständigkeit im elektr. Feld u. gegen Ozon. Während reines Diphenylarsinchlorid vollständig niedergeschlagen wurde, konnte bei Dichlordiäthylsulfid wegen seiner größeren Flüchtigkeit unter den angewandten Vers.-Bedingungen vollständige Filterung nicht erreicht werden. (Gasschutz u. Luftschutz 7. 22—23. Jan. 1937. Aachen, Techn. Hochsch.) MIELENZ.

**H. Hennig**, *Einige chemische Reaktionen auf Kampfstoffe*. Zusammenstellung nach Literaturangaben unter Hinweis auf die Empfindlichkeit des Nachweises. (Gasschutz u. Luftschutz 7. 18—21. Jan. 1937. Berlin.) MIELENZ.

**D. H. Wester**, *Die Reaktion mit Goldchlorid auf Senfgas*. Die Prüfung nach LICHTENBERG (vgl. C. 1937. I. 1623) liefert mit Konz. unter 10 g/qm noch deutliche Trübung, die nach DRÄGER-SCHRÖTER kaum bei 30 g/qm. (Chem. Weekbl. 34. 77. 30/1. 1937. Haag [s Gravenhage].) GROSZFELD.

**Trojan Powder Co.**, übert. von: **Walter O. Snelling**, Allentown, Pa., V. St. A., *Sprengstoff*. Krystalline oder amorphe Sprengstoffe werden mit Lsgg. oder wss. Suspensionen von Latex, natürlichem oder künstlichem Kautschuk (15–50%) bis zur Bldg. von sahn- oder pastenartigen Massen verarbeitet. Geeignet sind: Cd-, Ag-, Au- oder Hg-Fulminate oder die Azide, auch Pb-Azid, ferner  $N_2S_3$ , Ag-Acetylid, Nitrodiazobenzol, Perchlorate, Trinitrotiazobenzol, Cyanursäuretriazid, Diazobenzolnitrat, Dinitrochinondiazid (Diazodinitrophenol), Benzoylperoxyd, Hexamethylenperoxyd, Diamin oder nitrierte Carbohydrate u. Pentaerythrittetranitrat. Diese Stoffe werden hierdurch wenig reibungsempfindlich, gegen Feuchtigkeit geschützt u. daher lang lagerfähig. (A. P. 2 067 213 vom 17/6. 1935, ausg. 12/1. 1937.) HOLZAMER.

**Società Italiana Prodotti Esplosivi**, Mailand, *Phegmatisieren von Pentaerythrittetranitrat*. 50 (%) Penta, 30  $NH_4NO_3$ , 10 Guanidinnitrat u. 10 Nitroguanidin im Gemisch besitzen einen F. von etwa 100°. Diese M. explodiert unter dem 4 kg-Fallhammer, bei 1,50 m Höhe u. 0,50 qcm nicht. (It. P. 337 983 vom 19/12. 1935.) HOLZAMER.

**Western Cartridge Co.**, East Alton, Ill., übert. von: **Frederick R. Seavey**, Alton, Ill., V. St. A., *Zünder*. Die Zündmasse ist in zwei Schichten geteilt, die entweder übereinander oder ineinander angeordnet sind. Am Boden der Zündkapsel befindet sich z. B. eine Pb-Azid-Zr-FeSi-Ba( $NO_3$ )<sub>2</sub>-Celluloseacetatmischung, über dieser ein Gemisch eines C- u. O<sub>2</sub>-Trägers, z. B. Pb(CNS)<sub>2</sub>, FeSi, Ba( $NO_3$ )<sub>2</sub>, Celluloseacetat. Der Schlagstift oder der Amboß reichen mit der Spitze in diese Schichten. Zunächst entzündet sich beim Stoß der Initialsatz, der dann den unempfindlichen Satz zum Abbrennen bringt. Zeichnung. (A. P. 2 068 516 vom 14/7. 1933, ausg. 19/1. 1937.) HOLZAMER.

**Hercules Gas-Munitions Corp.**, übert. von: **Peter von Frantzius**, Chicago, Ill., V. St. A., *Tränengasentwickelnde Patrone*. In einer Hülse mit Schlagzündkapsel ist eine Schicht Pulver, z. B. Schwarzpulver, Celluloidkörner, Blitzlichtpulver oder rauchloses Pulver, angeordnet, über der sich die Gas entwickelnde Schicht, die etwa drei Viertel des Hülsenraumes ausfüllt, befindet, die durch ein Celluloidplättchen am Hülseneinde dicht abgeschlossen ist. Chloracetophenon oder ein anderes Chlorderiv. des Acetophenons wird als Tränengas entwickelnde M. verwendet. (A. P. 2 068 159 vom 18/12. 1931, ausg. 19/1. 1937.) HOLZAMER.

**Otto Heinrich Dräger**, Lübeck, *Herstellung eines zum Nachweis von Lost dienenden Mittels* durch Mischen von Jod, Stärke u. Jodmonochlorid. Zu einer Stärkelsg. wird so viel einer wss. Jodmonochloridlg. hinzugefügt, daß die Blaufärbung gerade verschwindet oder in eine Braunfärbung übergeht. Gegebenenfalls wird dem Gemisch noch ein Jodat, z. B. KJO<sub>3</sub>, zugesetzt. (Oe. P. 148 164 vom 3/10. 1935, ausg. 28/12. 1936. D. Prior. 12/10. 1934.) M. F. MÜLLER.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

**Elena Ageno Valla**, *Augenblicklicher Stand der Chemie und Technik der Lederherstellung*. Sammelbericht. (Chim. e Ind. [Milano] 18. 298–304. Juni 1936.) GRIMME.

**R. Faraday Innes**, *Die Feuchtigkeitsaufnahme verschiedener Salze und der Glucose bei der Lagerung in einer Atmosphäre verschiedener Luftfeuchtigkeit*. Vf. hat NaCl,  $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$  u. Glucose bei 0, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 u. 100% relativer Feuchtigkeit (r. F.) bis zu 30 Wochen stehen gelassen u. die Feuchtigkeitsaufnahme durch die Gewichtszunahme der betreffenden Substanzen bestimmt. NaCl ist bis zu 80% r. F. nicht hygroskopisch. Von da ab steigt sich die Hygroskopizität sehr rasch u. außerdem erhöht sie sich mit steigender Temp. sehr erheblich.  $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$  nimmt bei allen r. F.-Graden keine Feuchtigkeit auf.  $Na_2SO_4$  ist nur oberhalb 70% r. F. hygroskop. u. nimmt von da ab auch nur soviel Feuchtigkeit auf, bis pro Mol  $Na_2SO_4 \cdot 10$  Mole W. erreicht sind.  $MgSO_4$  u. Glucose sind nur oberhalb 95% r. F. hygroskopisch. NaCl kann also nur in denjenigen Ländern zu Konservierungszwecken herangezogen werden, in denen im allgemeinen die r. F. unter

80% liegt. In sehr feuchten Ländern muß für solche Zwecke Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet werden. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 21. 55—64. Febr. 1937.) MECKE.

**L. Houben**, *Das Trocknen der Leder*. Allg. Beschreibung der früheren u. der jetzigen modernen Trockenanlagen. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 21. 48—53. Febr. 1937.) MECKE.

**B. Kohnstein**, *Die Aufbewahrung von Leder*. Prakt. Angaben zur Vermeidung von Qualitätsverschlechterung. (Nederl. Leder-Ind. 48. Nr. 45. Suppl. 1459—60. 3/2. 1937.) GROSZFIELD.

—, *Die Anwendung eines Autoklaven beim Kochen von Eichenrindenextrakt*. (Leder-u. Schuhwarenind. d. SSSR [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost SSSR] 15. Nr. 9. 45—46. Sept. 1936.) SCHACHOWSKOY.

**G. A. Bravo**, *Der Mangrove (Rhizophora mucronata) von Italienisch Somaliland*. (Vgl. C. 1932. II. 2277.) Die Mangroverinde aus italien. Somaliland, die aus am besten aus Rhizophora mucronata bestehenden Wäldern stammt, enthält 39—44% Tannin u. ihr Auszug ist, zusammen mit Kastanienextrakt, ein gutes Gerbmittel. (Ann. Chim. applicata 26. 527—32. Nov. 1936. Turin, R. Ist. Naz. per le Ind. del Cuoio.) BEHRLE.

**F. M. Yencko, Luz Baens und F. B. Serrano**, *Die Wirkung von Schimmelpilzen auf Bakauarinde und -gerbbrühen*. Alleinige Schmarotzer auf Bakauarinde sind die Pilze *Aspergillus niger* u. *Penicillium glaucum*. Von diesen wirkt der erstere nur gewebezerstörend, jedoch nicht zers. auf die Inhaltsstoffe der Rinde. Gerbextrakte mit 5% Tannin werden durch *Aspergillus* nicht zers., wohl aber durch *Penicillium*, wenn auch nur in geringem Maße; 2% Tannin enthaltende Extraktlsgg. werden durch beide Pilze angegriffen. Gerbbrühen aus pilzbefallenen Rinden geben noch brauchbare Leder. (Philippine J. Sci. 60. 241—48. Juli 1936. Manila.) GRIMME.

**E. W. Lipkina**, *Physikalisch-chemische Eigenschaften des Phenol-Furfurolsynthans aus Torfleer*. Unters. der Adsorption durch Hautpulver, des Verh. beim Aussalzen u. a. Eigsg. der synthet. Gerbstoffe, dargestellt aus den höheren Phenolfractionen des Torfteeres u. Furfurol (Synthane). Untersucht wurden 2 Präpp., hergestellt aus den Phenolen, Kp. 220—270° u. Furfurol (5:1) in Ggw. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 3—4 at (I) u. bei Normaldruck (II). Die Adsorption an Hautpulver (Gerbstoffgeh.) änderte sich für I kaum innerhalb der p<sub>H</sub>-Werte 2, 5 u. 7 u. schwankte etwas mit dem p<sub>H</sub>-Wert für II. Bei II nahm die Menge des Unlös. zu mit der Acidität. Das Synthan ergibt große Mengen irreversibel gebundener Tannine. Synthankondensation unter Druck ist bei p<sub>H</sub> = 3,5—5,5, die Kondensation ohne Überdruck bei p<sub>H</sub> = 3,5—6,5 durchzuführen. Die Synthankondensation unter Druck ergibt homogenere Prodd., enthaltend geringere Menge Nichtaussalzbares als II. I vermag auch ein volleres Leder zu bilden. Die Synthane wirken lösend auf vegetabil. Gerbstoffe. Das Unlös. des Eichenrindenextraktes (10,94% bei 12° Bè) sinkt z. B. nach Vermischen mit Synthan auf 0,5%. Das Diffusionsvermögen des Synthans ist um so höher, je höher der p<sub>H</sub>-Wert u. die D. der Lösungen. (Colloid J. [russ.: Kolloidny Shurnal] 2. 589—97. 1936.) SCHÖNFELD.

**S. M. Bressler und I. W. Plotnikow**, *Herstellung von künstlichem Sämsichleder auf der Grundlage von Wollgeweben*. Vff. besprechen die Darst. von Kunstwollleder aus Geweben. Die Gewebe werden zuerst knitterfest gemacht u. dann auf der nicht aufgerauten Seite mit Gummilsgg. bzw. Latexemulsionen imprägniert. Um die Stoffe knitterfest zu machen, wird folgendermaßen verfahren: Die Gewebe werden 1/2 Stde. lang bei Zimmertemp. mit 15%ig. NaOH vormerccerisiert, gut ausgewaschen, abgepreßt u. mit einer „Kunstharzlg.“, bestehend aus 100 Teilen Phenol, 100 Teilen Formaldehyd, 4 Teilen Pottasche (die Mischung wird 20 Min. zum Sieden erhitzt, schnell abgekühlt u. mit W. 2:1 verd.), 5 Min. getränkt. Nach dem Trocknen bei 40° werden die Stoffe mit heißen Kalandern behandelt (um teilweise Polymerisation zu erzielen). Die nicht polymerisierten Bestandteile der Tränkungsfl. werden durch Auswaschen mit einer warmen Kernseifenlg. (4—6 g Seife auf 1 l W.) u. darauffolgender Spülung mit kaltem W. entfernt. — Statt Phenol kommen auch Harnstoff-Formaldehydharze in Frage: 10—20 Teile Formaldehyd (40%ig), 10 Teile Harnstoff, 5 Teile Borsäure u. 60 Teile Wasser. Die mit einer solchen Lsg. getränkten Stoffe werden bei 130°, 30 Min. lang getrocknet u., wie beschrieben, ausgewaschen. Die auf diese Weise hergestellten Prodd. weisen gute Dampf- u. Luftdurchlässigkeit auf. (Leder-u. Schuhwarenind. d. SSSR [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost SSSR] 15. Nr. 9. 50—52. Sept. 1936.) SCHACHOWSKOY.

**B. N. Dranitzyn**, *Schnellbestimmung der Feuchtigkeit in der Lederindustrie*. Vfgibt eine Meth. an, die es gestattet, innerhalb von etwa 60 Min. Feuchtigkeitsbestimmungen in Chrom- u. Sämischleder auszuführen. Chromleder wird fein zerschnitten u. in einem Leinöl enthaltenden Tiegel auf einer Heizplatte erhitzt, bis das Leinöl in der Mitte des Tiegels klar geworden ist. Den Tiegel läßt man 5—10 Min. im Exsiccator erkalten. Aus der Gewichtsabnahme kann der W.-Geh. des Leders errechnet werden. Beim Sämischleder genügt der eigene Geh. an Fett, um beim Erhitzen die für die Feuchtigkeitsentfernung erforderlichen Bedingungen zu schaffen. Vf. ist der Meinung, daß die von ihm beschriebene Meth. für techn. Zwecke ausreichend genau ist u. bei der Betriebskontrolle ohne weiteres Verwendung finden kann. (Leder- u. Schuhwarenind. d. SSSR [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost SSSR] 15. Nr. 9. 44—45. Sept. 1936.)

SCHACHOWSKOY.

**Atlas Powder Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **James T. Power**, Wilmington, Del., V. St. A., *Zurichten von Leder*, dad. gek., daß man dieselben mit einer Mischung aus Hexiten, bes. Sorbit, einem Öl u. Seife behandelt. Z. B. werden die Leder mit einer Mischung aus 3 (Teilen) Ricinusölseife, 2 Sorbit, 1,5 Ricinusöl u. 10 heißem W. im Faß gewalkt. Ferner kann man die trockenen Leder mit einer Appretur aus: 15 Blutalbumin, 1 Nigrosin, 0,5 Sorbitsirup, 10 Milch, 73,5 W. versehen. (A. P. 2 063 337 vom 31/1. 1935, ausg. 8/12. 1936.)

SEIZ.

**Paul H. Dapsence**, Frankreich, *Gerbverfahren*, dad. gek., daß man die gerbfertigen Blößen zunächst in einem Alkalibad [KOH, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>], dann in einem Bad aus gelösten Co-, Ni- oder Mn-Salzen u. schließlich in einem Bad mit einem Geh. an Oxydationsmitteln, wie Hypochloriten, Persulfaten, Perboraten, Permanganaten, Ferricyankalium, Chlorwasser usw., behandelt. Die so hergestellten Leder können noch mit anderen Gerbstoffen nachgerbergt und dann gefärbt, gefettet, lackiert u. fertig zugerichtet werden. (F. P. 807 353 vom 16/6. 1936, ausg. 11/1. 1937.)

SEIZ.

**J. R. Geigy A.-G.**, Basel, *Lichtechtgerbende Stoffe*. Vgl. Schwz. P. 184 317; C. 1937. I. 267. Nachzutragen: Statt Phenol kann man auch *sulfoniertes Rohkresol* als Ausgangsstoff verwenden. (E. P. 456 741 vom 13/5. 1935, ausg. 10/12. 1936. D. Prior. 11/5. 1934.)

NOUVEL.

**Respro Inc.**, Cranston, R. I., übert. von: **Albert J. Hanley**, Cranston, R. I., V. St. A., *Herstellung eines Lederersatzes*, dad. gek., daß man eine Gewebbahn aus Baumwolle mit einer Mischung aus 3 (Teilen) Baumwollfasern u. 1 einer Kautschukmischung, die einen Geh. an 10 (°/o) ZnO, 5 Farbstoff, 2 S, 2 Beschleuniger u. Alterungsschutzmittel aufweist u. in Naphtha gelöst ist, durchtränkt, zur Gewinnung des Lösungsm. durch einen Trockenraum u. schließlich durch Kalandervalzen leitet u. aufwickelt. Man kann diesen Belagstoff noch mit einem Decklack (Kautschuk-, Nitrocellulose- oder Leinöllack) versehen. Gegebenenfalls kann man an Stelle der Kautschuklsg. Kautschukmilch verwenden. (A. P. 2 065 892 vom 29/7. 1933, ausg. 29/12. 1936.)

SEIZ.

**Carl-Heinz Haenisch**, Stuttgart-Feuerbach, *Herstellung von Belagstoffen, insbesondere Ledertuch und Wachs*, durch Imprägnierung von Geweben mit Kautschukmilch u. Überziehen mit Deckschichten, dad. gek., daß als Deckmasse Lsgg. von faktisiertem Öl in organ. Lösungsm. unter Zusatz von bekannten Farb- u. Füllstoffen sowie einer geringen Menge eines die Grundschicht anlösenden, hochsd. organ. Lösungsm. verwendet werden; 2. dad. gek., daß die aus Kautschukmilch bestehende Grundmasse einen Zusatz von geringen Mengen eines hochsd. organ. Lösungsm., wie Schwerbenzol, Tetrahydronaphthalin enthält. — Z. B. verwendet man eine Grundmasse aus: 50 (Teilen) Kautschukmilch (70°/jg), 100 Füllstoff (Kaolin, Kieselerde, Talkum) u. Teigfarbe braun, 5 Tetrahydronaphthalin u. 130 W. u. eine Deckmasse aus: 35 faktisiertem Leinöl, 20 Bzn. u. Siccativ, 5 Tetrahydronaphthalin, 30 Eisenoxydrot u. einen Überzugslack aus 11 Nitrocellulose, 22 Phthalsäureharz, 67 Lösungsm.-Gemisch (Toluol, Spiritus, Essigester, Butylacetat). (D. R. P. 641 812 Kl. 81 vom 15/12. 1933, ausg. 13/2. 1937.)

SEIZ.