Chemisches Zentralblatt.

1936 Band I. Nr. 22. 27. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Á. v. **Kiss**, *Zur Konstitution der Sulfatoverbindungen.* Das Absorptionsspektrum von $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$ u. $CuSO_4$ in 2-n. NH_4OH mit u. ohne Salzzusatz ist immer das gleiche u. zwar dasjenige, das den $Cu(H_2O)_2(NH_3)_4$-Ionen zuzuschreiben ist. Die Zugabe von gleichionigen Ammoniumsalzen von 2—4-n. Konz. zu den Lsgg. verändert nur im Falle des $CuCl_2$ das Absorptionsspektrum in geringem Maße mit der Konz. der Cl-Ionen. Die Konst. des absorbierenden Chromophors bleibt also mindestens in der Koordinationszone das gleiche. Dies steht jedoch im Widerspruch mit den Dialysenverss. u. deren Ergebnissen von BRINTZINGER u. Mitarbeitern (vgl. C. **1935**. I. 3118). Um eine Übereinstimmung der beiden Befunde zu erhalten, muß man nach Vf. annehmen, daß die nach der Dialysemethode aufgefundenen Komplexe keine echten Sulfotaverbb., sondern Ionenassoziationen darstellen. Damit wird durch die Komplexbldg. nur das Ionengewicht, nicht aber die Konst. der Koordinationszone verändert. — Unter dieser Annahme können dann aus den Spektren sowohl wie aus den Dialysenbefunden noch folgende Weiterungen gezogen werden: Die Dialysenmethode registriert alle Fälle der Komplexsalzbldg., die mit einer Änderung des Dialysenkoeff. verbunden sind. Die Absorptionsspektren zeigen dagegen nur solche Änderungen bzw. Komplexsalzbldg. an, bei welchen auch die Lichtabsorption des Chromophors geändert wird u. damit auch die Struktur der Koordinationszone. Die Verwendung beider Unterss.-Methoden gleichzeitig führt also dazu, daß nicht nur solche Fälle der Komplexbldg., welche der spektroskop. Unters. entgehen, angezeigt werden, sondern bei den nach der Dialysenmethode aufgefundenen Komplexen kann eine nachherige spektroskop. Unters. die Konst.-Frage erhellen. Es ist aber keine der beiden Methoden für sich allein fähig, die komplexe Natur u. die Strukturen der einzelnen in konz. Lsgg. entstehenden Ionen für sich vollständig u. mit genügender Sicherheit aufzuklären. (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 141—44. 7/2. 1936. Szegedin [Szeged], Ungarn, Univ., Inst. f. allg. u. anorg. Chem.) E. HOFFMANN.

Gustav F. Hüttig und **Erich Strotzer**, *Die aktiven Zustände, welche im Verlaufe der Zersetzung des Nadeleisenerzes in α-Eisenoxyd und Wasserdampf durchschritten werden. Aktive Oxyde.* 93. Mitt. (Mit röntgenspektroskop. Unterss. von **Otto Hnevkovsky** u. magnet. Unterss. von **Herbert Knittel**.) (92. vgl. C. **1936**. I. 708.) Die Bldg. einer Verb. vom Typus AB_{fest} aus den beiden Komponenten A_{fest} u. B_{fest} wurde von Vff. in einer Reihe von Mitt. untersucht (vgl. l. c. u. die vorhergehenden Mitt.). In der vorliegenden Arbeit berichten Vff. nun über die Vers.-Ergebnisse u. den Rk.-Ablauf, wenn dieser entgegengesetzt vor sich geht, d. h. wenn eine feste Phase in zwei feste Oxyde zerfällt. Die Unterss.-Methoden sind die gleichen, wie in allen früheren Mitt. Es wird bestimmt: Magnet. Susceptibilität, die röntgenspektroskop. Charakteristik, die pyknometr. ermittelte D., das Schüttgewicht, die Farbe (letztere wiedergegeben in Farbabstufungen entsprechend dem OSTWALDschen Farbenkreis). Es wird der Ablauf der Rk. $\alpha\text{-}Fe_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ (Nadeleisenerz) $\rightarrow Fe_2O_3$ (Hämatit) $+ H_2O$ (Dampf) untersucht. — Ergebnisse: Bei Zimmertemp. u. auch bei allen anderen Tempp. ist das Nadeleisenerz instabil. Stabil ist dagegen die Anordnung Hämatit u. W. Ein unter fl. W. lagerndes Nadeleisenerz wandelt sich in Hämatit noch bei 250° um. Daß das Nadeleisenerz trotz dieser Instabilität eine über geolog. Epochen sich erstreckende Lebensdauer besitzt, ist nach Vff. so zu erklären, daß bei seinem Zerfall zunächst sehr akt. u. gleichfalls langlebige akt. Eisenoxyde entstehen müssen, welche aber neben dem vorhandenen weniger stabil sind als das Nadeleisenerz. Die Geschwindigkeit des Überganges von Nadeleisenerz zu Hämatit wird aber nicht allein gehemmt durch die große Aktivierungswärme des Vorganges Nadeleisenerz $\rightarrow$ akt. Eisenoxyd, sondern auch durch die gleichfalls sehr hohe Aktivierungswärme des weiteren Vorganges: akt. Eisenoxyd $\rightarrow$ Hämatit.

Schwerer Wasserstoff vgl. S. 4253, 4257, 4280.

— Die Auswertung der Entwässerungsverss. ergibt, daß nacheinander folgende Perioden durchlaufen werden: 1. Eine Periode der homogenen Umwandlung: Bis zu der Einstellung des Bodenkörpers auf die Zus. $Fe_2O_3 \cdot 0,8\,H_2O$ erfolgt ein Absinken der molaren Susceptibilitäten u. des Mol.-Vol. proportional der abgegebenen W.-Menge. Fertiger Hämatit ist noch nicht entstanden. Farbe des ursprünglichen Prod. bleibt erhalten, die Röntgeninterferenzen des Nadeleisenerzes werden weniger scharf, ein anderes Gitter ist aber auch nicht andeutungsweise festzustellen. In diesem Gebiet soll nach Vff. in dem Bodenkörper eine einzige Phase variablen W.-Geh. vorliegen. — 2. Periode der Entmischung in 2 Phasen: Zwischen den Präparaten der Zus. $Fe_2O_3 \cdot 0,8\,H_2O$ u. $Fe_2O_3 \cdot 0,6\,H_2O$ tritt ein plötzlicher Anstieg der magnet. Susceptibilitäten ein, dem sofort wieder ein schwächeres Absinken folgt. Die Kurve der „scheinbaren" Mol.-Voll. weist eine schroffe Richtungsänderung auf, die vorher annähernd konstanten Werte für das Mol.-Vol. *m* zeigen eine starke Erhöhung. Starke Farbänderung. Röntgenogramm zeigt neben den Linien des Nadeleisenerzes die Linien des α-Fe_2O_3. Es tritt nach Vff. Entmischung in 2 Phasen auf, von denen die wasserreichere das Gitter des Nadeleisenerzes, die ärmere das des α-Fe_2O_3 besitzt, ohne daß, wie Vff. betonen, beide Phasen wirklich die beiden genannten Grenzverbb. sein können. — 3. Periode der Entwässerung mit 2 festen Phasen im Bodenkörper: Entwässerung erfolgt bis zu etwa der Zus. $Fe_2O_3 \cdot 0,2\,H_2O$ ruhig u. kontinuierlich. Die molaren magnet. Susceptibilitäten steigen annähernd proportional der abgegebenen W.-Menge an. Das gleiche gilt für das Mol.-Vol. Farbe ändert sich nicht. Außer den Linien des Monohydrates u. der wasserfreien Substanz zeigt das Röntgendiagramm noch eine allgemeine Schwärzung. — 4. Periode der Ausheilung der Krystallbaufehler: Bei weiterer Entwässerung steigen die magnet. Susceptibilitäten zu enorm hohen Werten, der Bodenkörper wird ferromagnet. Maximum bei etwa $Fe_2O_3 \cdot 0,05\,H_2O$. Auch die Kurve der „scheinbaren" Mol.-Voll. zeigt einen maximalen Wert, der allerdings etwas vor dem der magnet. Susceptibilitäten liegt. Farbe schwankt hin u. her. Die Linien des Fe_2O_3 im Röntgenogramm werden immer schärfer. Es erfolgt zunehmende Ordnung des Krystallgitters. Ein Vergleich verschiedener Entwässerungsreihen ergibt endlich noch: Die im Verlaufe einer Zers. auftretenden akt. Zustände sind um so ausgeprägter, bei je tieferen Tempp. der zum Vergleich herangezogene Zers.-Grad erreicht wurde. Die im Verlaufe einer Zers. auftretenden akt. Zustände sind um so ausgeprägter, je fehlerfreier das Krystallgitter des bei der Zers. verwendeten Ausgangspräparates ist. (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 97—125. 7/2. 1936. Prag, Deutsche Techn. Hochschule. Inst. f. anorgan. u. analyt. Chem.) E. Hoffmann.

Emil Rosenkranz und **Gustav F. Hüttig**, *Notiz über ein krystallisiertes basisches Aluminiumsulfit, $Al_2O_3 \cdot 2\,SO_2 \cdot 1\,H_2O$.* 97. Mitt. *Aktive Oxyde.* (93. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben die Darst. eines krystallisierten bas. Al-Sulfits von annähernd der Zus. $Al_2O_3 \cdot 2\,SO_2 \cdot 3\,H_2O$, das durch das Röntgendiagramm u. die isobare Abbaukurve gek. ist u. bei der Entwässerung eine stöchiometr.-chem. Verb. der Zus. $Al_2O_3 \cdot 2\,SO_2 \cdot 1\,H_2O$ ergibt. — Darst.: Eine wss. Al-Sulfitlsg., welche 40 g Al_2O_3 u. 180—200 g SO_2 im Liter enthält, wird unter ständigem Umschütteln auf 78—80° gehalten. Das Gefäß muß mit Bunsenventil verschlossen sein, so daß das freiwerdende SO_2 nur unter einem gewissen Überdruck aus der Lsg. entweichen kann. Erhitzungsdauer 4 Stdn. Es scheiden sich im Verlauf der Erhitzung Krystalle der Zus. $Al_2O_3 \cdot 1,91\,SO_2 \cdot 3,25\,H_2O$ (Präparat ist nur bei 38° vorgetrocknet) aus. — Der isobare Abbau: Im Verlauf des Abbaues wird zunächst ca. 0,3 H_2O bei verhältnismäßig niedrigen Tempp. abgegeben. Sobald der W.-Geh. die Zus. $Al_2O_3 \cdot 2\,SO_2 \cdot 3\,H_2O$ unterschritten hat, erfolgt die weitere W.-Abgabe erst bei merklich höheren Tempp. Die nächsten 2 Mole werden zwischen 68 u. 92° ausgetrieben. Vff. nehmen an, daß diese beiden Mole W. chem. gebunden sind, während die zuerst abgegebenen geringen W.-Mengen adsorptiv gebunden sein sollen. Bei weiterem Abbau wird nun immer neben H_2O auch SO_2 abgegeben u. zwar beträgt das Verhältnis dieser beiden Komponenten zueinander 1:2. Die flüchtigen Bestandteile sind bei 600° prakt. vollständig austreibbar. — Röntgenunterss.: Es wurden Präparate des bas. Al-Sulfits aufgenommen u. zum Vergleich Hydrargillit, $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$. Ergebnis: Das Sulfit ist krystallin. Die Linienfolge sowie deren Intensität ist für das bas. Sulfit vollkommen von dem des Hydrargillits verschieden. (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 126—31. 7/2. 1936. Prag, Deutsche Techn. Hochschule, Inst. f. anorg. u. analyt. Chem.) E. Hoffmann.

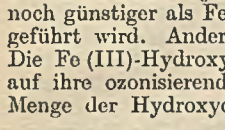
Josef Hampel, *Die Veränderungen des Sorptionsvermögens der Gemische von Calciumoxyd mit Eisen-III-oxyd und von Calciumoxyd und Berylliumoxyd mit Chrom-III-oxyd*

während ihrer chemischen Vereinigung. 98. Mitt. *Aktive Oxyde.* (97. vgl. vorst. Ref.) Das System *CaO-Fe_2O_3*: Die Verss. zeigen, daß die Wechselwrkg. der beiden Komponenten mit einer besonders großen Abdeckungsperiode im System CaO-Fe_2O_3 beginnt. Bis zu ungefähr 250° bewirkt das Vorerhitzen der Präparate ein Sinken der Sorptionsfähigkeiten. Dieses Absinken ist größer gegenüber dem molekulardispersen Eosin, als gegenüber dem kolloidalen Kongorot. Es beginnt dann eine Periode der Aktivierung infolge der Bldg. von Zwittermoll. u. molekularen Oberflächenüberzügen (Minimum bei 250°). Es folgt eine Desaktivierung der Zwittermoll. u. der molekularen Oberflächenüberzüge (Maximum bei 425°). Abgelöst wird diese von einer neuerlichen Aktivierung als Folge der inneren Diffusion (Minimum bei 550°). Der Beginn der Bldg. von krystallisierten Aggregaten der Additionsverb. ist gek. durch ein Maximum bei 650°. Die Ausheilung der Krystallbaufehler tritt durch ein Absinken des Adsorptionsvermögens ab 850° in Erscheinung. — Das System *CaO-Cr_2O_3*: Die Abdeckungsperiode ist hier durch noch stärkere Effekte gek. Das bei 300° liegende Minimum des Sorptionsvermögens ist von einem geringfügigen Anstieg der magnet. Susceptibilität begleitet. Das bei 500° vorerhitzte Präparat zeigt ein ausgesprochenes Sorptionsmaximum. Bei dieser Temp. wird auch zum ersten Male eine Inhomogenität des Präparates beobachtet. Vf. führen dies auf eine Änderung des Rk.-Zieles zurück. Diese Inhomogenität tritt auch auf, wenn CaO mit Fe_2O_3 erhitzt wird u. nicht das sonst vom Vf. immer benutzte $CaCO_3$ Verwendung findet. Für diesen Fall nimmt Vf. an, daß sich zuerst ein bas. Rk.-Prod. bildet, das dann in das Monoferrit übergeht. Das System *BeO-Cr_2O_3*: Zuerst sinkt auch hier das Sorptionsvermögen mit steigender Temp.-Vorbehandlung. Minimum gegenüber Eosin u. Säurefuchsin bei ca. 300°, gegenüber Kongorot 400°. Das nun folgende Maximum liegt bei allen Farbstoffen bei 600°, wobei der Anstieg zu dieser Temp. mit einer Änderung der Farbenschattierung verbunden ist. Bis zu dieser Temp. zeigt die Susceptibilität keinerlei Veränderung. Oberhalb dieser Temp. steigt sie zunächst langsam, dann rasch an, in Übereinstimmung findet Vf. zuerst einen langsamen, dann raschen Abfall des Sorptionsvermögens. Von ca. 800° ab stellt sich die Susceptibilität u. das Sorptionsvermögen auf konstante Werte ein. (Vgl. 73. Mitt. C. **1934**. I. 3432; 78. Mitt. C. **1934**. II. 3215, **1936**. I. 1789 für das System CaO-Fe_2O_3; 84. Mitt. C. **1935**. I. 3094 für das System CaO-Cr_2O_3 u. BeO-Cr_2O_3. (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 132—38. 7/2. 1936. Brüx [Most], Deutsche öffentliche Handelsschule. Lab.) E. Hoffmann.

Alfons Krause, *Über Hydroxydgele und Oxydhydratgele sowie ihre amphoteren Eigenschaften. (Amorphe und krystallisierte Oxydhydrate und Oxyde.* XXII.) (XXI. vgl. C. **1935**. II. 2647.) Vf. unterscheidet mit der von ihm angegebenen Silberferritsynthese, ob W.-haltige kolloide Oxyde als Oxydhydrate oder als Hydroxyde (das chem. gebundene W. liege als H_2O oder OH vor) aufzufassen sind. Zuerst wurde mit Hilfe dieser Synthese der Hydroxydcharakter von Orthoferrihydroxydgel u. von dem krystallinen γ-FeOOH festgestellt; die künstlichen Goethite (α-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$) sind hingegen als Oxydhydrate aufzufassen. Es wurden ferner eine Reihe von anderen Metalloxydhydraten auf ihr Silberbindungsvermögen, analog zu Silberferritsynthese, untersucht. Es zeigte sich, daß Hydrate häufiger vorkommen als Hydroxyde. Co^{III}- u. wahrscheinlich Bi^{III}-Hydroxyd enthalten OH-Gruppen, während bei den Oxydhydratgelen des Be^{II}, Cd^{II}, Ni^{II}, Ti^{IV}, Zr^{IV} u. Th^{IV} keine OH-Gruppen gefunden wurden. — Weitere Unterss. betreffen amphotere Hydrogele; Vf. vertritt die Ansicht, daß die Löslichkeit in Säuren u. Laugen kein Beweis für das Vorhandensein von Hydroxylgruppen ist. Für Fe^{III} u. Pb^{II} wird auf Grund des Silberbindungsvermögens Hydroxydcharakter angenommen, während man kein Ag-Zinkat u. -Aluminat erhalten konnte, so daß man annehmen muß, daß weder die betreffenden Na-Salze noch die wahren Hydroxyde des Zn u. Al existieren. Die Auflsg. in NaOH wird auf Peptisation oder auf Bldg. von Heteropolybasen zurückgeführt. (Kolloid-Z. **72**. 18—25. 1935.) Juza.

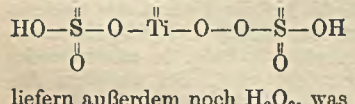
Alfons Krause, *Die Bildung von Ozon bei der Oxydation von Eisen (III)-hydroxyden und Eisen (III)-oxyden. Zur Existenz von Eisenperoxydverbindungen. Amorphe und krystallisierte Oxydhydrate und Oxyde.* XXIII. Mitbearbeitet von **E. Kemnitz**, **F. Wyszyński** und **J. Sawicki**. (XXII. vgl. vorst. Ref.) Bei der Unters. des Systems *$K_2S_2O_8$-H_2SO_4* zeigte sich, daß das sd. Rk.-Gemisch bei niedriger H_2SO_4-Konz. O_2 entwickelt. Ein Ansteigen der H_2SO_4-Konz. bedingt eine O_3-Bldg. in zunehmender Menge, wobei bei etwa 3-n. H_2SO_4 ein Maximum erreicht wird. Bei weiterem Anwachsen der Säurekonz. entsteht bei Abnahme der O_3-Entw. *H_2O_2* in steigenden Mengen. Die Bldg. von H_2O_2 hängt mit der Verseifung der unter bestimmten Bedingungen

entstehenden Caroschen Säure zusammen. O_3 entsteht neben O_2 dadurch, daß das H_2O_2 auf das überschüssige $K_2S_2O_8$ reduzierend wirkt. — Zugabe von *Fe (III)-Verbb.* (Hydroxyde u. Sulfat) bewirkt O_3-Bldg. auch bei denjenigen H_2SO_4-Konzz., wo ohne Fe-Zusatz keine O_3-Bldg. festgestellt werden konnte. *$FeSO_4$* wirkt unter Umständen noch günstiger als $Fe_2(SO_4)_3$, was auf eine induzierende Wrkg. des Ferroeisens zurückgeführt wird. Andererseits können die Fe-Verbb. auch den O_3-Zerfall begünstigen. Die Fe (III)-Hydroxyde, das Orthoferrihydroxyd u. das γ-FeO·OH, zeigen in bezug auf ihre ozonisierende Fähigkeit ein individuelles Verh., wobei bei einer optimalen Menge der Hydroxyde ein Maximum der O_3-Bldg. durchlaufen wird. Daraus wird gefolgert, daß eine vorübergehend auftretende, zersetzliche *Fe (III)-Peroxydverb.* existenzfähig ist, deren Struktur der Caroschen Säure ähnlich ist (vgl. nebenst.). Damit diese Perverb. entsteht, muß die Oxydationsgeschwindigkeit mit der Auflösungsgeschwindigkeit der Fe (III)-Verb. in H_2SO_4 Schritt halten, da sonst das günstigste Moment der Peroxydbldg. verpaßt wird. Dadurch erklärt sich auch, daß auch Fe (III)-Oxyde O_3 entwickeln können, wenn sie entsprechend l. sind. So entwickelt das swl. Goethit nur sehr wenig O_3. Zu geringe Löslichkeit beeinflußt somit die O_3-Ausbeute ungünstig, zu rasche Auflösung wirkt dagegen O_3-zersetzend. (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 1734—43. 11/9. 1935. Posen, Univ., Inst. für anorgan. Chem.) Klever.



Alfons Krause und **Z. Ernst**, *Autoxydation und Induktionswirkungen des Ferrohydroxyds in Gegenwart von γ-FeO·OH. Amorphe und krystallisierte Oxydhydrate und Oxyde.* XXIV. Mitt. (XXIII. vgl. vorst. Ref.) Bei der Ferroferritsynthese aus $Fe(OH)_2$ u. γ-FeO(OH) im ruhenden ammoniakal. Rk.-Gemisch bei Zimmertemp. hatten die Vff. festgestellt, daß dabei zwei Rkk. stattfinden: eine teilweise Oxydation des überschüssigen $Fe(OH)_2$, während der übrige Teil des $Fe(OH)_2$ als Ferroferrit gebunden wird. Um diese Rk. weiter aufzuklären, werden von den Vff. nun Messungen des Luftsauerstoffverbrauchs bei der Rk. durchgeführt. Die verwendete Apparatur besteht aus einem Kolben, in dem die Rk. durchgeführt wird; an ihn ist ein Lunge-Nitrometer angeschlossen. Die Verss. werden zum Teil bei Anwesenheit u. zum Zeil bei Abwesenheit von A. durchgeführt. Die aufgenommene O-Menge steigt anfangs (etwa in den ersten 2 Stdn.) stark an u. erreicht später (nach etwa 24 Stdn.) einen konstanten Endwert. Bei Anwesenheit von A. werden größere Mengen von O aufgenommen. Die Ergebnisse werden durch „Aktivierungszahlen" charakterisiert; diese sind für die Verss. mit A. etwa 3, für die ohne A. etwa 2. Die Verss. beweisen, daß $Fe(OH)_2$ bei der Autoxydation sowohl als Acceptor wie als Induktor eine Rolle spielt. Die gefundenen Aktivierungszahlen sind so zu erklären, daß 2 Moll. $Fe(OH)_2$ durch den Luftsauerstoff oxydiert werden, 2 weitere $Fe(OH)_2$-Moll. werden jedoch durch Ferroferritbldg. mit dem vorhandenen γ-FeO·OH der Oxydation entzogen. Der Rk.-Verlauf ist sehr kompliziert; Vff. geben einen wahrscheinlichen Rk.-Mechanismus an. Wenn das Rk.-Gemisch während der Oxydation stark geschüttelt wird, verläuft die Oxydation sehr viel schneller; es wird in diesem Fall kein Ferroferrit gebildet. Dementsprechend erhält man Aktivierungszahlen von etwa 1; bei Anwesenheit von A. u. Trinatriumarsenit als Acceptor erhält man jedoch höhere Werte (1,4 bzw. 2). (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. 656—64. 1/4. 1936. Posen, Inst. f. anorgan. Chemie, Univ.) Juza.

Alfons Krause und **Gr. Szmidt**, *Die Bildung von Ozon und Wasserstoffperoxyd aus Metallperoxydverbindungen, die bei der Oxydation von Metallsalzen und Metalloxyden mit Kaliumpersulfat entstehen. Amorphe und krystallisierte Oxydhydrate und Oxyde.* XXV. Mitt. (XXIV. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die Unterss. der Vff. über eine Eisenperoxydsulfatverb., die bei der Einw. von $K_2S_2O_8$ in schwefelsaurer Lsg. auf Fe^{III}-Salze in der Hitze unter O_3-Entw. erhalten wurde, wird nun eine große Zahl von Metall- u. Metalloidverbb. gegenüber dem gleichen Rk.-Gemisch untersucht. Es gaben jedoch nur wenige Metallverbb., die des Ag, Ti, Zr u. Co, eine dem Fe analoge Rk. Die gebildeten Verbb. werden als Perheteropolysäuren aufgefaßt; den Ti-Verbb. z. B. wird nebenst. Struktur zugeschrieben. Besonders hohe Ozonwerte wurden bei der Oxydation eines Silberferrits beobachtet. Die einfachen Ag-Verbb. liefern außerdem noch H_2O_2, was auf eine Rk. katalyt. Charakters deutet. (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. 805—11. 1/4. 1936. Posen, Inst. f. anorgan. Chemie d. Univ.) Juza.



Shinichi Suzuki, *Eine mathematische Darstellung des Phasendiagramms ternärer Systeme.* Mathemat. Behandlung von Dreieck-Koordinatensystemen. (J. Japan. ceram. Ass. **44**. 73—77. Febr. 1936. Tokio, Techn. Hochschule, Baumaterial-Forschungsinst. [Orig.: japan.; Ausz.: französ.]) Nakamura.

N. S. Kurnakow und **M. I. Rawitsch**, *Singuläre Elemente der chemischen Diagramme.* Es werden einige Betrachtungen über heterogene Gleichgewichte bei ternären Systemen mit besonderer Berücksichtigung der elektrolyt. Dissoziation angestellt. Die elektrolyt. dissoziierten Systeme sind durch eine polytherm. Linie charakterisiert, die der geometr. Ort der Löslichkeitsminima verschiedener Isothermen bzw. der Schmelzmaxima verschiedener Isokonzentraten ist. Für diese Linie wird die Bezeichnung *Gratlinie* vorgeschlagen. Mit sinkender Temp. nähert sich die Gratlinie der singulären Sekante, bis sie mit ihr zusammenfällt. Die singulären Elemente werden in 9 Gruppen eingeteilt, in die sich die bisher untersuchten elektrolyt. Gleichgewichtssysteme einordnen lassen. Diese wechseln mit wechselnder Temp. die Gruppen in bestimmter Reihenfolge. (Ann. Inst. Analyse physic.-chim., Leningrad [russ.: Iswestija Instituta fisiko-chimitscheskogo Analisa] **7**. 211—23. 1935. U. d. S. S. R., Akad. d. Wissensch., Inst. f. phys.-chem. Analyse.) Gerassimoff.

N. S. Kurnakow und **M. I. Rawitsch**, *Die singuläre Falte im Dreistoffsystem: Natriumchlorid-Platinchlorid-Wasser.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Bldg. des Komplexsalzes Na_2PtCl_6 im Dreistoffsystem: Na_2Cl_2-$PtCl_4$-H_2O bestätigt die Annahme, daß die Eisisothermen für die Bldg. von singulären Punkten bei elektrolyt. Gleichgewichtssystemen, bei denen beständige Komplexverbb. entstehen, charakteristischer sind als die Isothermen der Salze selbst, auf denen die singulären Punkte oft fehlen (vgl. C. **1934**. II. 1573). Die Mehrzahl anderer, saurer, bas. u. Doppelsalze gibt auch im Eisfelde keine singulären Punkte. Bei dem obengenannten Dreistoffsystem weisen die Isothermen einen nahezu geradlinigen Verlauf auf, u. in dem Punkte, der der Bldg. der Komplexverb. entspricht, machen sie einen scharfen Knick. Es ist also eine singuläre Falte u. zwar von antiklinalem Typus vorhanden, die für die Bldg. von chem. Verbb. charakterist. ist. Die beschriebene Unters. stellt eine neue Methode zur Charakterisierung gel. komplexer Salze dar. (Ann. Inst. Analyse physic.-chim., Leningrad [russ.: Iswestija Instituta fisiko-chimitscheskogo Analisa] **7**. 225—33. 1935. U. d. S. S. R., Akad. d. Wissensch., Inst. f. phys.-chem. Analyse.) Gerassimoff.

M. I. Rawitsch, *Singuläre Elemente im Dreistoffsystem: Lithiumoxyd-Salpetersäureanhydrid-Wasser.* (Vgl. vorst. Reff.) Die Mehrzahl der bisher untersuchten Löslichkeitsisothermen hydrat. Salze in Systemen: Base-Säure-W. weist eine, vielleicht nur scheinbare, Abwesenheit von singulären Punkten auf. Das Dreistoffsystem: Li_2O-N_2O_5-H_2O, bei dem das hydrat. Salz unzersetzt schm., ist besonders gut dazu geeignet, die singulären Elemente in der Nähe des F. zu untersuchen u. die n. Aufeinanderfolge der singulären Falten, die bereits früher festgestellt worden ist, zu bestätigen. — Es werden Isothermen der einzelnen $LiNO_3$-Salze im sauren, neutralen u. bas. Gebiet für verschiedene Tempp. untersucht u. das Vorhandensein der zu den einzelnen Gruppen gehörigen singulären Falten bestätigt. Auch bei dem hier untersuchten System ist für die singulären Falten das Eisfeld besonders charakterist. Auf Grund der vorliegenden Unterss. wird gefolgert, daß im Dreistoffsystem A—B—C, bei Anwesenheit der undissoziierten Verb. AB, die singulären Falten auf der Sekante AB—C sowohl in den Feldern AB u. C, als auch im Felde der dreifachen Verb. ABC, die nach dem Schema: $ABC \rightleftharpoons AB + C$ dissoziiert, feststellbar sind. Im Falle der elektrolyt. Dissoziation können die singulären Elemente jedoch verdeckt sein u. nur unter besonderen Bedingungen zum Vorschein kommen. (Ann. Inst. Analyse physic.-chim., Leningrad [russ.: Iswestija Instituta fisiko-chimitscheskogo Analisa] **7**. 235—44. 1935. U. d. S. S.R., Akad. d. Wissensch., Inst. f. phys.-chem. Analyse.) Gerassimoff.

N. S. Kurnakow und **D. N. Schoichet**, *Dreistoffsystem: Ammoniak-Chlorwasserstoff-Wasser.* (Vgl. vorst. Reff.) Es werden die Löslichkeitsisothermen für die Tempp. 0, 25, 50 u. 75° sowie das Eisfeld u. die kryohydrat. Linie im Dreistoffsystem: NH_3-HCl-H_2O untersucht u. mit den entsprechenden Unters.-Ergebnissen für das System: NH_3-N_2O_5-H_2O (vgl. C. **1934**. II. 1573) verglichen. An der Stelle der Ammoniumchloridbldg. wird wegen der starken elektrolyt. Dissoziation der Salzsäure die antiklinale singuläre Falte zu einer im sauren Gebiet synklinalen, während im bas. Gebiet die geringe Ionisation des Ammoniaks den antiklinalen Typus der Falte nicht verändert. Die kryohydrat. Linie u. die Isothermen des Eisfeldes ergeben eine starke antiklinale Falte im Punkte, der der Ammoniumchloridbldg. entspricht. (Ann. Inst. Analyse

physic.-chim., Leningrad [russ.: Iswestija Instituta fisiko-chimitscheskogo Analisa] 7. 245—54. 1935. U. d. S. S. R., Akad. d. Wissensch., Inst. f. phys.-chem. Analyse.) Gerass.

Jacob Kielland, *Berechnung der Löslichkeit einer Mischung von Wasserstoff und Stickstoff in Wasser bei 25° und Drucken zwischen 50 und 1000 Atmosphären.* Wiebe u. Gladdy (C. **1935**. II. 2488) hatten die Löslichkeit eines Gemisches von $H_2 : N_2 =$ 76,42 : 23,58 in W. bei 25° u. hohen Drucken untersucht. Bei der theoret. Berechnung traten Differenzen gegenüber den experimentellen Werten auf. Diese Differenzen führt der Vf. zurück auf Abweichungen von der Flüchtigkeitsregel von Lewis u. Randall. Die Regel ist nicht anwendbar auf $H_2 + N_2$-Gemische, sondern die experimentellen Werte müssen mit einem Faktor multipliziert werden, um die theoret. Werte zu erhalten. Vf. rechnet unter Benutzung dieser angegebenen Faktoren die Werte von Wiebe u. Gladdy um u. erreicht gute Übereinstimmung zwischen den theoret. u. experimentellen Werten. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 426—27. März 1936. Oslo.) Gottfried.

B. Siegrist, Ch.-H. Wakker und **E. Briner**, *Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen.* VIII. *Darstellung von Stickoxyd mittels des elektrischen Lichtbogens bei verschiedenen Frequenzen.* (VII. vgl. C. **1933**. I. 2639.) Vff. untersuchen die Möglichkeiten der NO-Darst. im Lichtbogen mit Strömen verschiedener Frequenz. Neben dem mit Gleichrichter erzeugten Gleichstrom werden Wechselströme mit den Frequenzen 50 (Netzstrom), 1400, 10^6, 10^7 u. 10^8 Hertz verwendet. Der optimale Durchsatz ist bei etwa gleicher Leistung für alle Stromarten fast derselbe. Bei Gleichstrom sind die Ausbeuten höher als bei Wechselstrom von 50 u. 1400 Hertz, bei den hohen Frequenzen werden aber die Gleichstromausbeuten überschritten; bei diesen Frequenzen können Strom u. Spannung als sinusoidal betrachtet werden. Der Leistungsfaktor ist n. (ca. 0.95) bis 10^6 Hertz, er nimmt dann mit abnehmender Leistung ab. Je höher die Frequenz ist, desto geringere Leistung ist zur Aufrechterhaltung stabiler Entladung erforderlich, bei 10^7 Hertz genügen ca. 12 Watt. Die Höchstausbeuten (in g HNO_3 pro kWh) betragen bei Gleichstrom 23, 50 Hertz 17,5, 1400 Hertz 32,4, 10^6 Hertz 34,8, 10^7 Hertz 128,5. Die Ausbeutesteigerung bei zunehmender Frequenz wird auf Übergang von Bogen- zu Glimmentladung zurückgeführt: bei höherer Frequenz sind infolge des Einfrierens der Entladung die Elektronenwrkgg. verstärkt u. die zerstörenden therm. Einflüsse vermindert. (Helv. chim. Acta **19**. 287—308. 16/3. 1936. — Dissertation B. Siegrist, Genf 1936.) R. K. Müller.

E. Briner, Ch.-H. Wakker, H. Paillard und **G. Carrisson**, *Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen.* IX. *Der Einfluß des Zusatzes von Alkali- und Erdalkalimetallen zu den Elektroden auf die Ausbeute der Stickoxydproduktion technischer Öfen.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) In einem Schönherr-Ofen von 15 kW wird die NO-Bldg. bei Verwendung von Cu-Elektroden mit Zusätzen von Li, K, Na, Be, Ca, Ba u. Fe + U untersucht. Die günstigste Wrkg. zeigt Zusatz von Li. Mit Elektroden aus Cu + 4,25% Li wird eine Ausbeutesteigerung um 35% erhalten. Vff. führen die günstige Wrkg. des Li darauf zurück, daß es die Ionisierung erleichtert u. eine Abkühlung des Bogens bewirkt. Die NO-Ausbeute kann noch weiter — insgesamt um 60% — erhöht werden, wenn die verwendete Luft an O_2 angereichert wird. Die in techn. Öfen von wesentlich höherer Leistung (bis 2000 kW) erzielten Ergebnisse bleiben hinter den genannten zurück. (Helv. chim. Acta **19**. 308—20. 16/3. 1936. — Dissertation G. Carrisson, Genf 1936.) R. K. Müller.

Ch.-H. Wakker und **E. Briner**, *Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen.* X. *Der Einfluß der Frequenzerhöhung in Verbindung mit dem Zusatz von Lithium zu den Elektroden und der Sauerstoffanreicherung der Luft auf die Ausbeute der Stickoxydproduktion.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Durch Erhöhung der Frequenz von 50 auf 1800 Hertz wird die im Schönherr-Ofen beobachtete Verbesserung der NO-Ausbeute durch Zusatz von Li zur Cu-Elektrode u. O_2-Anreicherung der Luft noch weiter gesteigert. Man erzielt eine Ausbeute von 88,4 g HNO_3 pro kWh, was einer Steigerung um 115% gegenüber der mit Cu-Elektroden ohne Zusatz in Luft bei 50 Hertz erhaltenen Ausbeute entspricht. (Helv. chim. Acta **19**. 320—22. 16/3. 1936. Genf, Univ., Lab. f. techn., theoret. u. Elektrochemie.) R. K. Müller.

M. W. Poljakow und **M. I. Malkin**, *Zur Frage der Realität der Ketten bei der Explosion.* (Vgl. C. **1935**. II. 2921.) Vff. untersuchen Explosionen von Knallgas, die sie in einer für die Analyse der bei der Rk. entstandenen Prodd. geeigneten Apparatur vor sich gehen lassen. Die Vff. schließen aus ihren Verss., daß die Auffassung, daß in der abgeschreckten Knallgasflamme immer H_2O_2 entsteht, unrichtig ist. Sie behaupten,

daß der Rk.-Mechanismus bei der Explosion, je nach den Bedingungen, verschieden sein kann, u. daß die bis jetzt vorgeschlagenen Rk.-Schemata den tatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechen. — Spektr. Unterss. in verschiedenen Abständen von der Stelle der Explosion sollen weitere Aussagen ermöglichen. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **6**. 1064—80. 1935.) Schachowskoy.

Guido Tedeschi, *Über die katalytische Wirkung des Kupferoxyds bei der Verbrennung des Wasserstoffs.* Es wird der Einfluß von CuO des Handels u. von gefälltem CuO im Gemisch mit verschiedenen Oxyden (Al_2O_3, MgO, CaO, BaO) auf die Rk. $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$ bei relativ niedrigen Tempp. untersucht. Als Maß für die Aktivität gilt die Zahl, die angibt, wie oft dasselbe Gasvol. bei 260° übergeleitet werden muß, bis der im Gemisch vorhandene H_2 vollständig verbrannt ist. Die beste Wirksamkeit zeigt hiernach das durch Tränken von CaO oder BaO mit $CuSO_4$-Lsg. u. Trocknen bei 90—100° dargestellte Gemisch mit 10% CuO. Die Messungen der Rk.-Geschwindigkeit bestätigen die Annahme, daß CuO als O_2-Überträger wirkt, entsprechend der Gleichung: $-\log (C_{H_2}/C_{H_2\,anf.}) = (K_1 - 2\,a)\,t$ oder $C_{H_2} = C_{H_2\,anf.} \cdot e^{-k_1' t}$, wobei $K_1 = k_1' + 2\,a$ sich aus der Geschwindigkeitsgleichung $-d\,C_{H_2}/d\,t = K_1 \cdot C_{H_2}$ ergibt. (Gazz. chim. ital. **66**. 57—64. Jan. 1936. Mailand, Techn. Hochsch., Lab. f. Elektrochemie u. physikal. Chemie.) R. K. Müller.

N. I. Shuykin, A. A. Balandin und **Z. I. Plotkin**, *Die vergleichende Wirksamkeit von Mischkatalysatoren bei der gemeinsamen Dehydrierung von Äthylalkohol-Ammoniakgemischen.* I. Es sollte die Wrkg. von einigen Mischkatalysatoren (90% Al_2O_3 + 10% Fe_2O_3, 80% Al_2O_3 + 20% Cr_2O_3, 90% Al_2O_3 + 10% SnO, 90% Al_2O_3 + 10% ZnO) gegenüber reinem Al_2O_3 bei der Dehydrierung von NH_3-C_2H_5OH-Gemischen unter Bldg. von Aminen bestimmt werden. Die Verss. wurden bei 300, 330, 360 u. 400° durchgeführt; es wurden äquivalente Mengen NH_3 u. A. verwendet. Von den untersuchten Katalysatoren war der 90% Al_2O_3 u. 10% Fe_2O_3 enthaltende am wirksamsten. Gegenüber dem reinen Al_2O_3 hat dieser Katalysator den Vorteil der geringeren Zers. des A. Die Wirksamkeit der Katalysatoren steigt mit der Temp. an, nur die SnO u. Cr_2O_3 enthaltenden Katalysatoren zeigen bei der höchsten Temp. (400°) ein Absinken. Die Menge des zers. A. steigt gleichfalls mit der Temp. Die Ergebnisse werden kurz vom Standpunkt der Multiplettheorie besprochen. (J. physic. Chem. **33**. 1197 bis 1205. Dez. 1935. Moscow, Lab. of Organic Chem., Section of Catalysis, State Univ.) Juza.

N. I. Shuykin, A. A. Balandin und **F. T. Dimov**, *Vergleichende Wirksamkeit von Mischkatalysatoren bei der gemeinsamen Dehydrierung von Äthylalkohol und Anilin. II. Katalytische Gewinnung von Monoäthylanilin.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden die gleichen Katalysatoren (zusätzlich 95% Al_2O_3 + 5% NiO) wie in der vorst. ref. Arbeit bezüglich ihrer Wrkg. auf die gemeinsame Dehydrierung von A. u. Anilin, unter Bldg. von Mono- u. etwas Diäthylanilin, untersucht. Die stets maximale Wirksamkeit der Katalysatoren wird folgendermaßen angegeben: 1. Al_2O_3: 350°, 64,3% (Monoäthylanilin, bezogen auf die verwendete Anilinmenge), 3,2% (Diäthylanilin); 2. 90% Al_2O_3 + 10% Fe_2O_3: 375°, 52,2%, 0,7%; 3. 90% Al_2O_3 + 10% SnO: 375°, 48,7%, 1,5%; 4. 80% Al_2O_3 + 20% Cr_2O_3: 375°, 43,2%, Spur; 5. 95% Al_2O_3 + 5% NiO: 350°, 38,4%, 0,1%; 6. 90% Al_2O_3 + 10% ZnO: 350°, 31,6%, Spur. Das Verhältnis von Anilin zu A. im Ausgangsgemisch war 1 : 1,45. Die Rk.-Geschwindigkeit des Anilins ist größer als die des NH_3. Die Analyse der Rk.-Prodd. wurde refraktometr. durchgeführt. (J. physic. Chem. **33**. 1207—16. 1935. Moscow, Lab. of Organic Chem., Section of Catalysis State Univ.) Juza.

A. E. Bate, *Staubfiguren hervorgerufen durch einen elektrischen Funken.* Die durch elektr. Funken, welche zwischen 2 in Reihe geschalteten Funkenstrecken übergehen, erzeugten Schallwellen zeigen Interferenzen, die in Staubfiguren sichtbar werden. Ausmessungen der Staubfiguren bei verschiedenen Abständen zwischen den Funkenstrecken (3—15 cm) zeigen, daß die Wellenlänge des Schalls konstant ist. Wird eine einzelne Funkenstrecke zwischen Wänden angeordnet, so entstehen andersartige Staubfiguren, deren Form nach der Methode der Spiegelbilder erklärt werden kann. Da diese Figuren ein anschauliches Bild der Schallwellen geben, sollten sie sich zur Sichtbarmachung verschiedener akust. Phänomene, z. B. zur Unters. der Richtwrkg. von Anordnungen für Ultraschallwellen nutzbar machen lassen. (Proc. physic. Soc. **48**. 178 bis 183. 1/1. 1936.) Kollath.

Leonard Dobbin and **John E. Mackenzie**, Salts and their reactions: a classbook of practical chemistry. 6 th ed. London: Livingstone 1936. (256 S.) 6 s.

Earl Bowman Millard, Physical chemistry for colleges; a course of instruction based upon the fundamental laws of chemistry; 4 th ed. New York: Mc Graw-Hill 1936. (533 S.) 12°. (Internat'l chemical ser.) 3.75.

Rudolf W. Seuffert, Physiologisch-chemisches Praktikum für die Studenten der Veterinärmedizin. Ins Türk. übers. von Bedii Toktay. Ankara: Yüksek Ziraat Enstitüsü [Leipzig: Harrassowitz in Komm.] 1936. (84 S.) gr. 8°. = Landwirtschaftliche Hochschule, Ankara. Leitfaden f. d. Unterricht. H. 3. M. 1.20.

A_1. Aufbau der Materie.

Henry Margenau, *Quantenmechanische Beschreibung.* Vf. zeigt, daß sich einige begriffliche Schwierigkeiten der quantenmechan. Beschreibung von physikal. Zuständen, auf die eine von Einstein, Podolski u. Rosen (C. **1936**. I. 1794) angeregte Diskussion über die Bedeutung der „Wirklichkeit" geführt hat, beseitigen lassen, wenn man folgendes gewöhnlich zugrunde gelegtes Quantenpostulat aufgibt: Wenn eine einzelne Messung an einem System im Zustand φ ausgeführt wird, dann verursacht diese einen Übergang des Systems in den Zustand ψ, der einem Eigenwert des zur Meßgröße gehörigen Operators entspricht, so daß diese Messung den Zustand des Systems unmittelbar nach ihrer Ausführung vollständig bestimmt. Vf. bringt Gründe für die Preisgabe dieses Postulats bei. (Physic. Rev. [2] **49**. 240—42. 1/2. 1936. Yale-Univ. Sloane Phys. Lab.) Zeise.

Richard J. Duffin, *Das Virialtheorem und die Quantenstatistik.* Es wird gezeigt, wie sich die Schwierigkeiten der Variationsmethode bei der Anwendung auf das Virialtheorem vermeiden lassen, wenn ein vom Vf. aufgestellter mathemat. Satz zugrunde gelegt wird. (Physic. Rev. [2] **47**. 421—22. 1935. Urbana, Illinois, Univ., Dep. of Phys.) Zeise.

Walter Franz, *Zur Methodik der Dirac-Gleichung.* (S.-B. bayr. Akad. Wiss. **1935**. 379—435. München.) Skaliks.

Toshinosuke Muto, *Über den Diamagnetismus des Diracelektrons.* II. (I. vgl. C. **1935**. I. 2772.) Der Beweis der im ersten Teil aufgestellten Beziehung beruhte auf der Annahme, daß die Feldstärke klein u. kT klein gegen die Dublettaufspaltung ist. Wenn aber kT größer als jene Aufspaltung wird, dann müssen die beiden Termkomponenten mit j u. $-(j+1)$ bei der statist. Mittelwertbldg. über stationäre Zustände mit berücksichtigt werden. Vf. führt die Rechnung für diesen Fall durch. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **27**. 109—15. Aug. 1935. Tokio. [Orig.:engl.]) Zeise.

H. Mark und **H. Motz**, *Über Anomalien bei der Beugung schneller Elektronen.* (Vgl. C. **1935**. II. 3634.) Bei den in den letzten Jahren angestellten Unterss. über die Elektronenbeugung an verschiedenen Objekten sind eine Anzahl von Interferenzen beobachtet worden, welche mit Röntgenstrahlen nicht erhalten werden konnten u. mit den röntgenograph. Ergebnissen in Widerspruch stehen. In vorliegender Arbeit werden Verss. u. Überlegungen mitgeteilt, die dafür sprechen, daß die zusätzlichen Interferenzpunkte auf den Diagrammen von Metallen u. hochpolymeren Substanzen dem Vorhandensein von Spuren fettartiger Körper zuzuschreiben sind, die aus langgestreckten KW-stoffmoll. bestehen. — Wie auch von anderen Beobachtern festgestellt wurde, geben dünne Filme von *Trinitro-* u. *Triacetylcellulose* unmittelbar nach ihrer Herst. bei senkrechter Durchstrahlung mit schnellen Elektronen „amorphe" Diagramme. Mit zunehmendem Alter der Präparate treten immer deutlichere Interferenzen u. schließlich das Punktdiagramm eines Einkrystalls auf. Mit diesem Diagramm ist die Ableitung einer mit den sonstigen Kenntnissen übereinstimmenden Struktur in keiner Weise zu erreichen. Ferner wurde festgestellt, daß *Tripropionyl-* u. *Tributylcellulose* genau dieselben Diagramme lieferten, ebenso auch dünne Metallfilme, u. daß die Diagramme große Ähnlichkeit mit Paraffindiagrammen zeigten. Die Annahme, daß die anomalen Diagramme durch fettartige Verunreinigungen bedingt sind, konnte sowohl bei den Cellulosederivv., als auch bei *Metallfilmen* (Au, Pt, Ag, Al u. Ni) durch folgende Verss. gestützt werden: 1. Bei längerer Durchstrahlung mit Elektronen (10 Minuten) verschwinden die anomalen Interferenzen: Die Verunreinigung schm. oder verdampft. 2. Die anomalen Diagramme können durch Waschen des Filmes mit Ä. oder Bzl. zum Verschwinden gebracht werden. — Vff. haben schließlich unter äußersten Vorsichtsmaßregeln absolut reine Au-Blättchen von $3-4 \cdot 10^{-6}$ cm Dicke hergestellt, die keine anomalen Interferenzen lieferten, u. auf diese Filme Verunreinigungen künstlich aufgebracht (durch Aufbringen eines Tropfens Ä., der eine kleine Menge der betreffenden

Substanz enthielt). Typ. anomale Interferenzen wurden mehr oder weniger intensiv mit folgenden Substanzen erhalten: Mit festem Paraffin, Stearinsäure, Cerylalkohol u. Bienenwachs. Kein zusätzliches Diagramm lieferten Octadekan, Sebacinsäure u. Ölsäure. Einige andere organ. Substanzen ergaben keine anomalen Interferenzen oder aber ganz abweichende Diagramme. (Mh. Chem. **67**. 13—23. Dez. 1935. Wien.) Skaliks.

Eugene Feenberg, *Eine untere Grenze des Eigenwertes des Grundzustandes im Dreikörperproblem der Atomkerne.* Ausgehend von gewissen Beziehungen zwischen den tiefsten Eigenwerten der verschiedenen Hamiltonschen Operatoren berechnet Vf. die untere Grenze des Eigenwertes für die Bldg. eines Deutons aus Neutron u. Proton. Die erhaltenen Zahlenwerte liegen weit unter der oberen Grenze, die sich aus Variationsrechnungen ergibt u. haben daher wenig prakt. Bedeutung. (Physic. Rev. [2] **49**. 273. 1/2. 1936. Wisconsin, Univ.) Zeise.

W. F. Libby, E. A. Long und **W. M. Latimer**, *Die Wirkung von Neutronen auf schweres Wasser.* Vff. beobachten eine starke Abnahme der Radioaktivität eines durch Neutronen aktivierten Ag-Zylinders, wenn ein Glasrohr mit schwerem W. zwischen diesen Zylinder u. die Neutronenquelle gestellt wird. Zum Vergleich werden entsprechende Messungen mit leichtem W. durchgeführt. Es ist nicht klar, ob die Wrkg. des schweren W. auf einer Absorption oder Streuung der Neutronen mit sehr großer kinet. Energie beruht. (Physic. Rev. [2] **47**. 424—25. 1935. Berkeley, Calif. Univ., Dep. of Chem.) Zeise.

Arthur H. Compton, *Inkohärente Streuung und der Begriff der diskreten Elektronen.* Verss. haben gezeigt, daß bei der Streuung von Röntgenstrahlen eine Strahlung von derselben Wellenlänge wie die Primärstrahlung u. außerdem eine Strahlung von größerer Wellenlänge auftritt; nur im ersten Falle sind bestimmte Beziehungen zwischen den von benachbarten Teilchen gestreuten unveränderten Strahlen vorhanden (kohärente Strahlen). Die klass. Elektronentheorie liefert eine Streuformel, die der wellenmechan. abgeleiteten Formel sehr ähnlich ist, aber nur dann neben der kohärenten auch die inkohärente Strahlung berücksichtigt, wenn das Atom aus diskreten Elektronen aufgebaut gedacht wird. Das genaueste klass. Analogon zu dem Wahrscheinlichkeitsprod. der Schrödingerschen Wellenfunktionen $\psi_n \psi_n^* \, d\tau$ ist die Wahrscheinlichkeit $p_n \, d\tau$ für das Auftreten des n-ten Elektrons im Volumenelement $d\tau$, wobei angenommen werden muß, daß jedes diskrete Elektron sich in einem besonderen Raumbezirk bewegt, der für das betrachtete Elektron kennzeichnend ist. (Physic. Rev. [2] **47**. 367 bis 370. 1935. Chicago u. Oxford, Univ.) Zeise.

Lyman G. Parratt, *Anregungspotential der $K\,\alpha_{3,4}$-Satelliten.* Vf. untersucht mit einem Zweikrystallspektrometer das Anregungspotential von Ti $K\,\alpha_{3,4}$. Für Spannungen über 11 kV beträgt die Intensität des Satelliten, bezogen auf die Intensität der Ti $K\,\alpha_1$-Linie, 2,21%. Das Verhältnis der Intensitätsmaxima α_4/α_1 ist 0,69%. Das gemessene Anregungspotential für Ti $K\,\alpha_{3,4}$ beträgt 5450 ± 100 Volt. Der Wert liegt 500 V über dem Anregungspotential der $K\,\alpha_{1,2}$-Linien. Die Ionisationsenergie eines K-Elektrons für Ti ($Z = 22$) beträgt 4950 Volt, die Ionisationsenergie eines L_{III}-Elektrons für das hypothet. Atom ($Z + 0{,}85$) ist 505 Volt. Die Summe beider Energien ist 5455 V u. stellt die Energie der $K\,L_{III}$-Ionisation im Ti-Atom dar, unter der Annahme einer Abschirmungskonstanten von 0,85. Beide Werte sind in Übereinstimmung u. bilden eine Stütze der Wentzel-Druyvesteynschen Theorie. (Physic. Rev. [2] **49**. 132—39. 15/1. 1936. Cornell Univ.) Gössler.

H. S. W. Massey und **E. H. S. Burhop**, *Die Wahrscheinlichkeit der K-Schalenionisation von Silber durch Kathodenstrahlen.* Die von Clark (vgl. C. **1934**. I. 1974) ausgeführten Messungen über die Wahrscheinlichkeit der K-Schalenionisation von Ag bei Anregung durch Elektronenstrahlen verschiedener Energie stimmen sehr gut überein mit einer wellenmechan. Berechnung dieses Vorganges durch die Vff. In der zitierten Mitteilung war die Übereinstimmung infolge eines Versehens nicht so überzeugend. (Physic. Rev. [2] **48**. 468. 1935. Cambridge, England, Cavendish Lab.) Büssem.

J. A. Bearden, *Die Messung von Röntgenwellenlängen mit großen Strichgittern.* (Vgl. C. **1936**. I. 2287.) Ein ebenes Strichgitter wurde zwischen den Krystallen eines Präzisions-Doppelkrystallspektrometers angeordnet zur Best. der Beugungswinkel u. der absol. Wellenlänge von Röntgenlinien. Die Anordnung zeichnet sich dadurch aus, daß große Gitterflächen benutzt werden u. die Spitzen der Beugungslinien mit einer Ionisationskammer sehr genau bestimmt werden können. Die Gitter waren 75 mm lang u. hatten 100 bzw. 300 Striche pro Millimeter. Die mittlere Abweichung der Strich-

gitterwerte der Wellenlängen von den mit einem Krystall bestimmten Werten ist in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen u. beträgt 0,248 ± 0,0016%. Die daraus berechnete „wahre" Gitterkonstante von Calcit ist $d = 3{,}03560$ Å. Auch die nach zwei anderen unabhängigen Methoden bestimmte Differenz ist in guter Übereinstimmung mit dem Strichgitterwert, u. zwar sowohl der Wert, der durch Anschluß der Al-Kα-Linie an das opt. Spektrum gewonnen wurde, wie auch der Wert, der aus Brechungsverss. an Diamant- u. Quarzprismen erhalten wurde. Zum Schluß werden die Schwierigkeiten besprochen, die auftreten, wenn die neuen Werte zur Neuberechnung einiger physikal. Konstanten, wie der LOSCHMIDTschen Zahl, der Elementarladung, des Wirkungsquantums u. der RYDBERG-Konstante benutzt werden. Es ergeben sich Abweichungen von den auf anderen Wegen berechneten Werten, die vorläufig noch nicht zu erklären sind. (Physic. Rev. [2] **48**. 385—90. 1935. Johns Hopkins Univ.) BÜSSEM.

* **William M. Preston**, *Durch Stöße angeregte Emission.* Vf. hat in einer Niederdruck-Hg-Entladung unter Hinzufügung von einigen cm Ar- oder He-Druck ein neues kontinuierliches Spektrum verbunden mit der schwachen verbotenen Hg-Linie 2269,80 Å gefunden. Das Kontinuum liegt auf der kurzwelligen Seite dieser Hg-Linie, erreicht ein Maximum der Intensität bei 2259 Å u. fällt dann langsam ab, bis auf etwa 10% bei 2237 Å. Es wird erklärt durch die Strahlung angeregter Hg-Atome in dem metastabilen $^3P_2$-Zustand, die gestört werden durch die Edelgasatome, wobei die therm. Energie zu der Anregungsenergie hinzukommt. Vf. nimmt an, daß während eines Zusammenstoßes die Wahrscheinlichkeit einer Emission stark anwächst. Die j-Auswahlregel, wonach normalerweise der Übergang $^1S_0 - {}^3P_2$ verboten ist, verliert hier ihre Gültigkeit. Es wird gezeigt, daß dies aus theoret. Gründen vernünftig ist. (Physic. Rev. [2] **49**. 140—44. 15/1. 1936. Harvard Univ.) GÖSSLER.

George H. Shortley, *Linienstärken bei intermediärer Koppelung.* Ausführliche Arbeit zu der C. **1935**. II. 652 referierten kurzen Mitteilung. (Physic. Rev. [2] **47**. 296 bis 300. 15/2. 1935. Massachusetts Inst. of Technol u. Harvard Univ.) ZEISE.

George H. Shortley, *Linienstärken bei intermediärer Koppelung — ein Zusatz.* Eine früher (vgl. vorst. Ref.) vom Vf. aufgestellte Summenregel wird dahingehend erweitert, daß sie auch dann gilt, wenn das springende Elektron mit anderen Elektronen des bestrachteten Zustandes (aber nicht mit Elektronen anderer Zustände) äquivalent ist. (Physic. Rev. [2] **47**. 419. 1935. Ohio, State Univ., MENDENHALL Lab. of Physics.) ZEISE.

Donald H. Menzel und **Leo Goldberg**, *Eine neue Methode zur Berechnung von relativen Multiplettstärken in einem Übergangsschema.* Die von den Vff. verwendete neue Methode beruht darauf, daß die relativen Multiplettstärken für die erlaubten Übergänge eines Schemas $p^3 - p^2 \cdot d$ dieselben wie für die entsprechenden Übergänge des Schemas $p^2 \cdot p - p^2 \cdot d$ sind, bis auf hinzukommende Faktoren 1/2, 5/18 usw. Da die Multiplettstärken für das zweite Schema nach den von KRONIG angegebenen einfachen Regeln berechnet werden können, ergeben sich damit auch die Werte für $p^3 - p^6 \cdot d$. Vff. führen die Berechnung zahlenmäßig durch. (Physic. Rev. [2] **47**. 424. 1935. Cambridge, Mass., Harvard Observatory.) ZEISE.

R. Schmid, *Zeemaneffekt in den atmosphärischen Sauerstoffbanden; Erzeugung eines starken Magnetfeldes von 80 cm Länge.* Mit einem neuen Elektromagneten, dessen Konstruktion vom Vf. angedeutet wird, untersucht Vf. die Wrkg. eines Magnetfeldes von ca. 20 000 Gauss auf die $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$-Banden von O_2-Gas unter 5 at Druck in einem 80 cm langen Cu-Rohr mit einer Wolframlampe als Lichtquelle u. einem 6,5 m Konkavgitter mit 30 000 Linien/Zoll. Der Strahlengang außerhalb des Absorptionsrohres wird durch CO_2 geleitet, um die störende Absorption des O_2 in der Zimmerluft zu vermindern. Die n. Zeemanaufspaltung beträgt bei jener Feldstärke ca. 1 cm^{-1}, wobei der Abstand zwischen benachbarten Rotationslinien nur einige cm^{-1} mißt. Ein ausführlicher Bericht über die Lagen u. Intensitäten der Zeemnakomponenten soll folgen. Vf. wünscht Anregungen zu weiteren Anwendungen des neuen Elektromagneten. (Physic. Rev. [2] **49**. 271. 1/2. 1936. Budapest, Physikal. Inst. d. Kgl. Ungar. Univ.) ZEISE.

Léon Bloch und **Eugene Bloch**, *Die Spektren von Schwefel und Tellur im entfernten Ultraviolett.* Vff. benutzen eine Hochfrequenzentladung zur Unters. der Spektren von S u. Te in einem elektrodenlosen Rohr. Die Aufnahmen werden mit einem 1-m-Gitter unter streifendem Einfall gemacht. S wird bis 328 Å u. Te bis 157 Å untersucht.

---

*) Spektrum u. a. opt. Unterss. organ. Verbb. vgl. S. 4279.

Die erreichte Genauigkeit beträgt 0,01—0,02 Å. Im S III-Spektrum werden die Kombinationen $3s^2 3p 4d\,^3D - 3s^2 3p$ u. $3s^2 3p 5s\,^3P - 3s^2 3p^2\,^3P$ gefunden, außerdem noch eine Kombination des Grundterms mit einem ^3D-Term. Im S IV-Spektrum werden bereits von Millikan u. Bowen klassifizierte Liniengruppen bestätigt. Im Te V-Spektrum wurde die Singulett-Triplettinterkombination, sowie die Kombination $5s 7s\,^3S - 5s 5p\,^3P$ gefunden. Auch für das Te VI- u. Te VII-Spektrum sind eine Reihe von neuen Liniengruppen eingeordnet. Außerdem gelang es, verschiedene Linien von Se II, Se III u. Se V aufzufinden u. die entsprechenden Spektren zu vervollständigen. In einer ausführlichen Wellenlängentabelle sind alle bereits bekannten u. neu gefundenen Linien zusammengestellt. (J. Physique Radium [7] **6**. 441—50. 1935.) Gössler.

C. F. Goodeve und **A. W. C. Taylor**, *Das kontinuierliche Absorptionsspektrum von Bromwasserstoff.* Vff. untersuchen die kontinuierliche Absorption von HBr im Gebiet von 1900—3300 Å bei verschiedenen Drucken u. Absorptionsrohrlängen. Als Lichtquellen wurden H_2-Lampe, Fe-W-Bogen u. Fe-Bogen, als Spektrographen Hilger E 370, Hilger E 3, Hilger-Quarz-Raman E 420, Zeiss-90° Quarz u. ein Bellinghan u. Stanley-Quarzspektrograph benutzt. Die Längen der Absorptionsrohre betrugen 1, 8, 138 u. 3355 cm. Die Extinktionskoeff. werden über einen großen Druck- u. Rohrlängenbereich gemessen. Der annähernde Verlauf der oberen Potentialkurve wurde aus der Eigenfunktion des Grundzustandes u. den beobachteten Extinktionswerten berechnet. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **152**. 221—30. 15/10. 1935. London, W. Ramsay Lab. of Inorganic and Physical Chemistry Univ. College.) Gössl.

A. A. Frost und **O. Oldenberg**, *Ein Versuch zur Beobachtung des Absorptionsspektrums metastabiler Stickstoffmoleküle.* Cario u. Kaplan (C. **1930**. I. 1589) haben eingehend den Mechanismus der Lichtemission bei akt. Stickstoff untersucht. Die Hauptenergiequelle, die das N_2-Nachleuchten über längere Zeit aufrecht erhält, besteht in der chem. Energie der N_2-Atome im Normalzustand. Metastabile Moleküle u. indirekt metastabile Atome werden bei diesem Rekombinationsprozeß gebildet. Der akt. N_2 besitzt trotz metastabiler Atome u. Moleküle kein Absorptionsspektrum, während metastabile Hg-Atome ein sehr starkes Absorptionsspektrum zeigen. Das Absorptionsspektrum von metastabilen N-Atomen ist im äußersten UV zu erwarten, während das Absorptionsspektrum von metastabilen N_2-Molekülen im photograph. Ultrarot liegen müßte. Vff. machen mit einer für schwache Spektren besonders empfindlichen Apparatur Aufnahmen mit einem 21-ft-Gitter in erster Ordnung. Der Druck variiert von 2 bis 10 mm, die absorbierende Schichtdicke beträgt 152 cm. Die Aufnahmen im Gebiet 10 370—10 470 Å wurden auf Kodak-Ultrarotplatten Typ Q gemacht, das Gebiet von 10 440—10 540 Å auf Kodak-Ultrarot Typ Z. Trotz langer Belichtungszeit wurde kein Absorptionsspektrum gefunden. Vff. erklären das Fehlen des erwarteten Absorptionsspektrums von metastabilem N_2 durch eine zu kurze Lebensdauer der metastabilen Moleküle. (Physic. Rev. [2] **48**. 66—68. 1935.) Gössler.

Joseph Kaplan, *Die Anregung der grünen Nordlichtlinie durch metastabile Stickstoffmoleküle.* Vf. beschreibt die Anregung der grünen Nordlichtlinie in einem Entladungsrohr, das die beiden N_2-Nachleuchtspektren zeigt. Die Anregungsbedingungen werden mit denen im Nachthimmelleuchten u. im Nordlicht verglichen. Es wird angenommen, daß die grüne Linie durch Zusammenstöße von Sauerstoffatomen im $^1S_0$-Zustand u. metastabilen N_2-Molekülen im $A\,^3\Sigma$-Zustand entsteht. Zum Schluß werden solche Prozesse diskutiert, bei denen O-Atome in den $^1S_0$-Zustand im Nachthimmelleuchten u. im Nordlicht angeregt werden. (Physic. Rev. [2] **49**. 67—69. 1/1. 1936. Univ. of California at Los Angeles.) Gössler.

Walter Steubing und **Wilhelm Redepenning**, *Der elektrische und magnetische Effekt auf die Heliumlinien bei senkrecht gekreuzten Feldern.* Ausführliche Beschreibung der Unters.-Methode u. Resultate der C. **1935**. II. 1830 referierten Arbeit. (Ann. Physik [5] **24**. 161—82. Okt. 1935. Breslau, Univ., Physikal. Inst., Abt. f. angewandte Physik.) Gössler.

W. Steubing, *Neue Untersuchungen von Linien des Heliums und Wasserstoffs mit gekreuztem elektrischem und magnetischem Feld.* Die früheren Unterss. (C. **1935**. II. 1830 u. vorst. Ref.) beschäftigen sich mit der Wrkg. von gekreuzten magnet. u. elektr. Feldern auf die He-Linien. Um die Unters. auch an H_2 erfolgreich anwenden zu können, wird zunächst die von W. Wien (C. **1916**. II. 169) beobachtete elektrodynam. Zerlegung der Balmerlinien an Wasserstoffkanalstrahlen unter den gegebenen Verhältnissen geprüft u. festgestellt, daß trotz dieses Effektes eine Unters. mit gekreuzten Feldern

möglich ist. Die vorläufigen Resultate lassen an den verwaschenen Starkeffektkomponenten von H_β u. H_γ die gleiche vergrößerte Aufspaltung u. Verschmierung der Komponenten erkennen, wie sie an He gefunden wurde. Zugleich zeigten sich in Analogie zu He große Intensitätsänderungen, d. h. starke Schwächungen der Serienlinien von H_2 u. verstärkte Anregung seines Bandenspektrums. (Physik. Z. **36**. 822—25; Z. techn. Physik **16**. 428—31. 1935. Breslau, Univ., Physikal. Inst. Abt. f. angewandte Physik.) Gössler.

Philip Rudnick, *Die Berechnung der Spektralintensitäten für Wasserstoff.* Vf. gibt eine vereinfachte Formel für das Radialintegral in der Übergangswahrscheinlichkeit für das Wasserstoffatom an. Die numer. Berechnungen von Bethe, Kupper (C. **1928**. II. 1302) u. Slack (C. **1928**. I. 2696) werden nachkontrolliert u. die aufgefundenen Fehler in Tabellen mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] **48**. 807—11. 1935. Vanderbilt Univ., Department of Physics.) Gössler.

V. E. Gonsalves, *Die Reproduzierbarkeit der relativen Energieverteilung des kontinuierlichen H_2-Spektrums, emittiert von einem Wasserstoffentladungsrohr.* Vf. untersucht die spektrale Energieverteilung des H_2-Kontinuums im UV. Die H_2-Entladung ist wassergekühlt. Gemessen wird mit einem Fuess-Quarzspektrographen u. einer Mg-Vakuumzelle im Gebiet von 1850—3200 Å. Die relative Energieverteilung ist zwischen 1 u. 3,5 Tor u. 150—250 mAmp. unabhängig vom Druck bzw. Spannung, zwischen 3,0 u. 3,4 Tor ist die absol. Energieverteilung druckunabhängig. Damit ist die H_2-Entladung als Standardstrahlungsquelle für UV geeignet. (Physica **2**. 1003—15. Nov. 1935. Delft, Lab. Techn. Physica d. Techn. Hochsch.) Gössler.

E. F. van der Held und **J. H. Heierman**, *Absolute Übergangswahrscheinlichkeiten von Kalium.* Aus den absol. Intensitäts- u. Konz.-Messungen werden die Übergangswahrscheinlichkeiten für verschiedene Übergänge des Kaliums bestimmt. Um sicher zu sein, daß therm. Anregung vorliegt, wurde an einer Flamme (K in Acetylen-Luftflamme) gemessen, deren Temp. nach der Umkehrmethode zu 2495° K bestimmt wurde. Die Intensität wurde durch photograph.-photometr. Vergleich mit einer constant brennenden K-Lampe (Niedervolthogen) bestimmt. Zur Best. der absol. Übergangswahrscheinlichkeiten in der scharfen u. diffusen Nebenserie ist die Kenntnis des Intensitätsverhältnisses einer dieser Linien u. der Resonanzlinien nötig. Für die Linien λ 5813 ($5D - 2P_1$) u. λ 5832 Å ($5D - 2P_2$) wurde das Intensitätsverhältnis bestimmt. Die Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten sind in Tabellen zusammengestellt. (Physica **3**. 31—41. Jan. 1936. Utrecht, Univ., Physikal. Inst.) Gössler.

D. A. Jackson und **H. Kuhn**, *Das mechanische und magnetische Kernmoment von K^{39}.* Zahlreiche Unterss. über den Kernspin von K^{39} haben einen Wert von $^3/_2$ u. eine Hyperfeinstrukturaufspaltung von $\Delta\nu = 0{,}0152$ cm^{-1} ergeben. Aus diesen Daten ist es zwar möglich, die Größe des magnet. Moments zu berechnen, nicht aber das Vorzeichen. Vff. untersuchen deshalb die Intensitäten der Hyperfeinstrukturkomponenten der K-Linien $4S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$ u. $4S_{1/2} - 4^2P_{1/2}$. Die Registrierkurven (erhalten mit Zeiss-Registrierphotometer) zeigen, daß die kurzwellige Komponente die stärkere ist. Es ergibt sich ein negatives magnet. Kernmoment von K^{39}. Nach Goudsmids Formel u. einer Hyperfeinstrukturaufspaltung von $\Delta\nu = 0{,}0152$ cm^{-1} beträgt der Wert für das mechan. Kernmoment von K^{39} —0,39 Kernmagnetonen. (Nature, London **137**. 108. 18/2. 1936. Oxford, Clarendon Lab.) Gössler.

F. H. Crawford und **T. Jorgensen jr.**, *Die Bandenspektren der Lithiumhydride.* I. $Li^{(7)}D$. (Vgl. C. **1935**. II. 976.) Die Alkalihydride zeigen ein außergewöhnliches Verh. in spektr. Hinsicht insofern, als bei ihnen in den $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Banden der Anharmonizitätsfaktor der Schwingungen x_e' im Gegensatz zum allgemeinen Fall negativ u. der Koeff. α im Ausdruck für die Rotationsenergie:

$$B_\nu = B_e + \alpha_1(\nu + {}^1/_2) + \alpha_2(\nu + {}^1/_2)^2 + \ldots$$

positiv ist. Zur Klarstellung der Ursachen untersuchen die Vff. zunächst das $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Spektrum von Li^7D in Absorption in der 2. Ordnung eines 21-Fuß-Gitters (Dispersion 1 Å/mm) zwischen 3200 u. 4300 Å. Das Spektrum besteht aus einer Folge von Rotationslinien, die keine Bandenköpfe aufweist. Ca. 80% dieser Linien (insgesamt mehr als 1400) werden gemessen u. zu 35 Banden mit je 2 Zweigen geordnet. Aus den 2. Differenzen der oberen u. unteren Terme ergibt sich nach einer halbgraph. Methode mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}023$ bzw. 0,019 cm^{-1} $B_e' = 1{,}6060$; $\alpha' = 0{,}0145$; $D_e' = 4{,}0188 \cdot 10^{-4}$; $B_e'' = 4{,}2338$; $\alpha'' = 0{,}0920$; $D_e'' = 2{,}756 \cdot 10^{-4}$. Eine Schwingungsanalyse ergibt $\omega_e' = 183{,}12$; $x_e'\omega_e' = -12{,}741$; $\omega_e'' = 1055{,}12$; $x_e''\omega_e'' = 13{,}228$ cm^{-1} u. $\nu_e = 26\,512{,}05$ cm^{-1}. Die nach der Theorie der Isotopieverschiebung berechneten ent-

sprechenden Schwingungskonstanten von Li^7H weichen zwar von den Beobachtungen Nakamuras (C. **1932**. I. 2136) erheblich ab, stimmen aber mit den Messungen der Vff. leidlich überein. Aus den Beobachtungen der Vff. ergibt sich kein schlüssiger Beweis für eine merkliche l-Entkopplung in einem der beteiligten Zustände von Li^7D. Dies steht im Widerspruch zu der üblichen Deutung der erwähnten Anomalien in den betrachteten Spektren. (Physic. Rev. [2] **47**. 358—66. 1935. Harvard Univ.) Zeise.

P. Kusch, *Die Bandenspektren von Rubidium und dessen Verbindungen mit anderen Alkalimetallen.* Das magnet. Rotationsspektrum u. Absorptionsspektrum von Rb_2-Dampf wird bei 320°, letzteres in dem App. von Loomis u. Nusbaum (C. **1932**. I. 3385), zwischen 6500 u. 7100 Å untersucht. Die Banden von $Rb^{85}Rb^{85}$ u. $Rb^{85}Rb^{87}$ gehorchen den Gleichungen:

$$\nu = 14\,662{,}6 + 48{,}05\,(v' + {}^1/_2) - 0{,}191\,(v' + {}^1/_2)^2 - [57{,}31\,(v'' + {}^1/_2) - 0{,}105\,(v'' + {}^1/_2)^2] \quad \text{bzw.}$$

$$\nu = 14\,662{,}6 + 47{,}78\,(v' + {}^1/_2) - 0{,}188\,(v' + {}^1/_2)^2 - [56{,}98\,(v'' + {}^1/_2) - 0{,}103\,(v'' + {}^1/_2)^2]$$

Eine große Anzahl dieser Banden wird mit einem 21-Fuß-Gitter ausgemessen u. durch ein Franck-Condon-Diagramm dargestellt. Durch Vergleich mit Li_2 u. Na_2 ergibt sich, daß ein $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$-Übergang vorliegt. Für die Spaltungsenergie von Rb_2 ergibt sich durch Extrapolation eine obere Grenze von 5100 cm^{-1}; jedoch ist der von Loomis u. Kusch (C. **1934**. II. 2799) aus den Werten für K_2 u. Cs_2 interpolierte Wert 3800 cm^{-1} (0,47 V) nach wie vor der wahrscheinlichste. — Ferner wird bei diesen Messungen ein neues Bandensystem zwischen 5990 u. 6336 Å gefunden u. dem NaRb zugeschrieben, während Walter u. Barratt (C. **1928**. II. 324) 3 Banden dieses Systems dem Rb_2 zugeschrieben haben. Da dieses System auch im magnet. Rotationsspektrum auftritt, beruht es ebenfalls auf einem $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$-Übergang. Es gilt hierfür

$$\nu = 16\,421{,}8 + 61{,}49\,(v' + {}^1/_2) - 0{,}945\,(v' + {}^1/_2)^2 - [106{,}64\,(v'' + {}^1/_2) - 0{,}455\,(v'' + {}^1/_2)^2]$$

Schließlich wird zwischen 7230 u. 7400 Å im Einklang mit Loomis u. Kusch (l. c.), sowie Matuyama (C. **1934**. II. 724) ein Bandensystem gefunden, aber nicht dem Cs_2, sondern dem RbCs zugeschrieben u. durch die Formel:

$$\nu = 13\,747{,}21 + 38{,}46\,(v' + {}^1/_2) - 49{,}41\,(v'' + {}^1/_2)$$

dargestellt. Alle Formeln gelten für die Bandenköpfe. (Physic. Rev. [2] **49**. 218—22. 1/2. 1936. Univ. of Illinois.) Zeise.

P. Kusch und **F. W. Loomis**, *Bemerkung über ein Bandensystem von Caesium.* Vff. versuchen, ein früher (C. **1934**. II. 2799) im Absorptionsspektrum von Cs_2-Dampf gefundenes kompliziertes Bandensystem mit einem Intensitätsmaximum bei ca. 6250 Å zu analysieren. Es gelingt, zahlreiche der nach Rot abschattierten Banden in verschiedene Serien zu ordnen u. ihnen Quantenzahlen bzgl. des unteren Zustandes zuzuschreiben. Diese Serien werden in ein quadrat. Schema gebracht. Jedoch gelingt es hier ebensowenig wie bei den früher untersuchten, nach Blau abschattierten Banden, den Ursprung des Systems zu finden u. auch dem oberen Zustande wahre Quantenzahlen zuzuordnen. Die Angabe von Matuyama (C. **1934**. II. 724), daß der Ursprung bei 15 801 cm^{-1} liegen soll, wird von den Vff. als unrichtig erwiesen. Für die nach Rot abschattierten u. in das erwähnte Schema eingeordneten Banden gilt:

$$\nu = 16\,175{,}80 + 27{,}34\,(n' + {}^1/_2) - 0{,}0733\,(n' + {}^1/_2)^2 - [41{,}990\,(v'' + {}^1/_2) - 0{,}080\,05\,(v'' + {}^1/_2)^2 - 0{,}000\,164\,266\,(v'' + {}^1/_2)^3]$$

wobei v'' die wahre Quantenzahl für den unteren Zustand ist u. n' sich von der wahren Quantenzahl für den oberen Zustand um eine unbekannte Konstante unterscheidet. Für die nach Blau abschattierten Banden dieses Systems gilt an Stelle der früher angegebenen fehlerhaften Beziehung folgende:

$$\nu = 16\,066{,}03 + 29{,}38\,(n' + {}^1/_2) - 0{,}0796\,(n' + {}^1/_2)^2 - \ldots \text{ (wie oben).}$$

(Physic. Rev. [2] **49**. 217—18. 1/2. 1936. Univ. of Illinois.) Zeise.

William W. Watson, **W. R. Fredrickson** und **M. E. Hogan**, *Die Spektren von Strontiumdeuterid und -hydrid.* Vff. untersuchen die Emissionsbanden von SrD u. SrH im Gebiet von 3800—7000 Å im Bogen zwischen wassergekühlter Cu-Kathode u. metall. Sr-Anode in D_2 bzw. H_2 bei 7 cm Hg-Druck. Eine vollständige Analyse des $B\,^2\Sigma \rightarrow N\,^2\Sigma$-Systems bei 7020 Å u. des $C\,^2\Sigma - N\,^2\Sigma$-Bandensystems bei 3808 Å von SrD wird gegeben, außerdem eine Teilanalyse des D-Systems vom SrH. Die Rotationskonstanten für den n. $^2\Sigma$-Zustand sind: $B_e^* = 1{,}9427$ für SrD u. $B_e^* = 3{,}8788$ für SrH. Das Verhältnis beider Werte; 0,506 35 zeigt die erwartete Abweichung vom Verhältnis der reduzierten Massen $\varrho^2 = 0{,}506\,03$. Die Spinverdopplung für SrD ist regulär. Der

Wert $\gamma_0 = +0{,}0613$ stimmt überein mit dem aus $\varrho^2 \cdot \gamma_0$ des Normalzustandes von SrH berechneten Wert. Für den $B\,^2\Sigma$-Zustand von SrD weicht die Spinverdopplung merklich von der linearen Beziehung $\Delta\,\nu_{12}(K) = \gamma\,(K + {}^1/_2)$ ab. Vielfache Störungen kommen in der (O, O) C-Bande von SrD vor. Für den $C\,^2\Sigma$-Zustand ist die Rotationskonstante $B_v \cong 1{,}95$. Eine genaue Messung war schwierig wegen des Fehlens ungestörter Linien. Zwei Banden $(v', 2)$ u. $(v', 3)$ mit einem gemeinsamen oberen Zustand des Systems $D\,^2\Sigma \rightarrow N\,^2\Sigma$ von SrH sind analysiert. Für diesen D-Zustand ist $B_v = 1{,}913$. Die Elektronenkonfigurationen werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] **49**. 150 bis 155. 15/1. 1936. Yale Univ. u. Syracuse Univ.) Gössler.

Allan E. Parker, *Bandensysteme von MgCl, CaCl und SrCl.* Ausführliche Arbeit zu der früheren (C. **1935**. II. 976) kurzen Mitteilung. Im Emissionsspektrum von MgCl treten im UV 2 Bandensysteme auf: $\nu_e = 26441{,}5$; $\omega_e' = 474{,}8$; $\omega_e'' = 447{,}4$ bzw. $\nu_e = 25887{,}2$; $\omega_e' = 466{,}9$; $\omega_e'' = 447{,}4\ \mathrm{cm}^{-1}$. Das erste (intensivere) System entspricht einem Übergang $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ oder $^2\Pi - {}^2\Pi$; für das zweite System wird derselbe Endzustand wie für das erste angenommen. Die von Querbach (C. **1930**. I. 2517) zwischen 7800 u. 8100 Å beobachteten u. dem MgCl zugeschriebenen Banden werden vom Vf. nicht gefunden. — Bei CaCl ergibt die Schwingungsanalyse 2 Bandensysteme im Rot u. 1 im Violett mit $\nu_e = 16093{,}5$; $\omega_e' = 367{,}1$; $\omega_e'' = 364{,}5$ bzw. $\nu_e = 16850{,}6$; $\omega_e' = 361{,}0$; $\omega_e'' = 364{,}0$ bzw. $\nu_e = 26498{,}9$; $\omega_e' = 336{,}0$; $\omega_e'' = 368{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$; das erste u. letzte System entsprechen $^2\Sigma - {}^2\Pi$-Übergängen; das zweite System gehört zu einem $^2\Sigma - {}^2\Sigma$- oder $^2\Pi - {}^2\Pi$-Übergang. Im Falle der ultravioletten Banden des CaCl ist die Rotationsstruktur teilweise aufgelöst; eine Analyse ergibt $B' = 0{,}24$, $B'' = 0{,}26\ \mathrm{cm}^{-1}$, also die Trägheitsmomente $I' = 115 \cdot 10^{-40}$; $I'' = 106 \cdot 10^{-40}$ g·qcm. Ferner werden noch 3 schwache, schlecht definierte Systeme beobachtet. — Bei SrCl erscheint je ein Bandensystem im Rot u. UV mit $\nu_e = 15716{,}9$; $\omega_e' = 306{,}3$; $\omega_e'' = 301{,}6$ bzw. $\nu_e = 25245{,}6$; $\omega_e' = 280{,}4$; $\omega_e'' = 300{,}6\ \mathrm{cm}^{-1}$ u. 3 schwache Systeme. Über die Dissoziationsprodd. der untersuchten Moll. läßt sich nichts Sicheres aussagen; einige Möglichkeiten werden diskutiert. — Die früher vom Vf. beobachteten BeCl-Banden werden nicht bestätigt. (Physic. Rev. [2] **47**. 349—58. 1935. Columbia-Univ.) Zeise.

B. Grundström, *Das Absorptionsspektrum von Magnesiumhydrid im Ultraviolett.* Vf. untersucht das Spektrum von MgH in Absorption in einem Vakuumofen bei 1400° u. 60 cm H_2-Druck. Es werden 2 Banden im UV beobachtet, von denen die eine mit der von Pearse (C. **1929**. I. 1900) entdeckten Emissionsbande bei 2430 Å übereinstimmt u. einem $^2\Pi^* \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergang entspricht. Die zweite Bande bei 2590 Å entspricht einem $^2\Sigma^* \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergang, besteht nur aus R- u. P-Zweigen u. ist nach Rot abschattiert. Die letzten P-Linien sind verbreitert u. zeigen Störungen. Die Konstanten des oberen $^2\Sigma^*$-Zustandes sind: $\nu_0 = 38\,495\ \mathrm{cm}^{-1}$; $B_v = 5{,}44$, $r_v = 1{,}79$ u. $D_v = -2{,}58 \times 10^{-5}$. Nach Kronig wird die Prädissoziation von $^2\Pi^*$ durch einen $^2\Sigma$-Term hervorgerufen, der mit dem oben erwähnten $^2\Sigma^*$ ident. ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß $^2\Sigma^*$ dissoziiert in ein n. H- u. ein angeregtes ^3P-Metallatom, dessen Energie mit der Prädissoziationsgrenze bei $J = 10$, $v = 0$ von $^2\Pi^*$ übereinstimmt. Zu den bereits bekannten R- u. P-Linien werden noch einige neue in Absorption gefunden, die zu höheren Rotationstermen von $^2\Pi^*$ gehören. Diese Linien sind aber ziemlich diffus. (Nature, London **137**. 108—09. 18/2. 1936. Stockholm, Univ., Lab. of Physics.) Gössler.

R. Bowling Barnes und **R. Robert Brattain**, *Das Spektrum von MgO im nahen Ultrarot.* Es ist neuerdings gelungen, MgO-Einkrystalle von der Größe $3 \times 4 \times 0{,}5$ cm herzustellen, die im Sichtbaren stark durchlässig, ferner sehr hart u. leicht spaltbar sind; sie zeigen dasselbe Aussehen wie Glas u. gehören zum NaCl-Typus (kub.). Vff. nehmen die Durchlässigkeitskurven von 5 verschieden dicken Krystallplatten (3,05 bis 0,075 mm) zwischen 1 u. 16 μ mit einem Steinsalzspektrometer auf u. finden die Grundfrequenz des MgO im Einklange mit dem von Tolksdorf (Berliner Dissert. 1928) an einer dünnen Pulverschicht erhaltenen Ergebnis bei 14,2 μ. Außerdem treten aber schwache Durchlässigkeitsminima (Absorptionsmaxima) auf der kurzwelligen Seite bei ca. 10,8, 8,3 u. 7,0 μ auf. Diese bilden keine harmon. Verhältnisse mit der Grundfrequenz u. können daher zu den von Czerny u. Barnes (C. **1932**. I. 787) beobachteten sekundären Absorptionsmaxima auf der kurzwelligen Seite der Grundfrequenz anderer kub. Krystalle, vor allem der Alkalihalogenide, in Parallele gesetzt werden. (Physic. Rev. [2] **47**. 416. 1935. Princeton, Univ., Palmer Phys. Lab.) Zeise.

Walter Albertson, *Das Bogenspektrum von Samarium und Gadolinium. Normale Elektronenanordnungen der seltenen Erden.* Auf Grund von bisher unveröffentlichten Aufnahmen von KING u. PAUL analysiert Vf. 453 Bogenlinien mit 175 Termen von Sm u. 71 Bogenlinien mit 35 Termen von Gd. Die n. Elektronenanordnung, entsprechend dem tiefsten Zustande, ist bei Sm $4f^6\,6s^2\,{}^7F$, bei Gd $4f^7\,5d\,6s^2\,{}^9D$ u. bei Tm wahrscheinlich $4f^{13}\,6s^2$. Die Änderung der relativen Bindungsfestigkeit zwischen den $4f$- u. $5d$-Elektronen der seltenen Erden ist vom gleichen Typus wie die zwischen den d- u. s-Elektronen in den Elementen der langen Perioden (vgl. C. **1934**. II. 17). Das $5d$-Elektron der seltenen Erden ist am Anfang u. in der Mitte der Gruppe am festesten gebunden, während die Bindungsfestigkeit kurz vor der Mitte u. am Ende der Gruppen ein Minimum hat. (Physic. Rev. [2] **47**. 370—76. 1935. Massachusetts Inst. of Technol., George Eastman Labor. of Physics.) ZEISE.

E. N. Shawhan und **Frank Morgan**, *Absorptionsspektrum von Bleioxyd.* (Vgl. C. **1935**. II. 2782.) Nachdem das PbO-Spektrum bisher nur in Emission untersucht worden ist, nehmen es die Vff. in einem auf ca. 1200° erhitzten Fe-Rohr mit einem Unterwasserfunken zwischen Mg-Elektroden als Lichtquelle im UV u. einer Glühlampe als Lichtquelle im Sichtbaren mit einem Quarzspektrographen (Dispersion: 5 Å/mm bei 3100 Å; 14 Å/mm bei 4200 Å) auf. Zum Vergleich dienen Fe-Bogenlinien. Vff. finden ein neues Bandensystem (E), das fast mit dem zuerst von BLOOMENTHAL (C. **1930**. I. 1591) in Emission beobachteten System D zusammenfällt. Ferner werden einige bisher nicht eingeordnete bekannte Banden mit einigen neuen Banden zu einem weiteren neuen System (C) zusammengefaßt, das ein von MECKE (C. **1929**. I. 1901) aufgestelltes u. ebenso bezeichnetes System ersetzt. Für diese beiden Systeme E u. C gilt: $\nu_e = 30\,899{,}0$; $\omega_e' = 425{,}8$; $x_e'\,\omega_e' = 1{,}48$; $\omega_e'' = 722{,}5$; $x_e''\,\omega_e'' = 3{,}75$ bzw. $\nu_e = 24\,871{,}6$; $\omega_e' = 516{,}0$; $x_e'\,\omega_e' = 3{,}5$; $\omega_e'' = 722{,}5$; $x_e''\,\omega_e'' = 3{,}75\ \mathrm{cm}^{-1}$. Der untere Term ist für C u. E derselbe wie für die Systeme A, B u. D. (Physic. Rev. [2] **47**. 377—78. 1935. Ohio, State Univ., MENDENHALL Lab. of Physics.) ZEISE.

Frank Morgan, *Absorptionsspektren von PbF, PbCl und PbBr.* Vf. gibt eine Schwingungsanalyse der Absorptionsbanden von PbF, PbCl u. PbBr. Die PbF-Banden liegen im Gebiet von 4100—5300 Å. Für PbCl erhält man für jedes der Isotopen Cl^{35} u. Cl^{37} ein Bandensystem, desgleichen für die beiden Isotopen Br^{79} u. Br^{81} im Gebiet 4400—5400 Å. Alle Banden sind nach Rot abschattiert. Die zugehörigen Schwingungsformeln lauten:

$$\mathrm{PbF}:\ \nu = 22\,565{,}2 + [397{,}8\,u' - 1{,}77\,u'^2] - [506{,}9\,u'' - 2{,}29\,u''^2]$$
$$\mathrm{PbCl}^{35}:\ \nu = 21\,866{,}9 + [228{,}6\,u' - 0{,}76\,u'^2 - 0{,}006\,u'^3] - [304{,}2\,u'' - 0{,}89\,u''^2]$$
$$\mathrm{PbCl}^{37}:\ \nu = 21\,866{,}9 + [223{,}3\,u' - 0{,}72\,u'^2 - 0{,}006\,u'^3] - [297{,}1\,u'' - 0{,}85\,u''^2]$$
$$\mathrm{PbBr}^{79}:\ \nu = 20\,884{,}3 + [152{,}5\,u' - 0{,}40\,u'^2 - 0{,}028\,u'^3] - [207{,}5\,u'' - 0{,}50\,u''^2]$$
$$\mathrm{PbBr}^{81}:\ \nu = 20\,884{,}3 + [151{,}1\,u' - 0{,}39\,u'^2 - 0{,}027\,u'^3] - [205{,}6\,u'' - 0{,}49\,u''^2]$$

wobei $u' = v' + {}^1/_2$ u. $u'' = v'' + {}^1/_2$ ist. (Physic. Rev. [2] **49**. 47—50. 1/1. 1936. Ohio, State Univ., MENDENHALL Lab. of Physics.) GÖSSLER.

G. D. Rochester, *Das Bandenspektrum von PbF und PbCl.* Vf. untersucht in einer Hochfrequenzentladung das Bandenspektrum von PbF u. PbCl im Gebiet von 4200—5400 Å mit einem HILGER E 52-Spektrograph (Dispersion 5,5—12 Å/mm). Die Ausmessung der Banden geschah mit einem ZEISS-Komparator. Die Emissionsbanden von PbF u. PbCl aus einem großen System, das alle beobachteten Banden einschließt, mit Ausnahme einer kleinen Anzahl bei PbCl. Die Schwingungsformeln lauten:

$$\mathrm{PbF}:\ \nu = 22\,566{,}6 + 397{,}75\,(v' + {}^1/_2) - 1{,}77\,(v' + {}^1/_2)^2 - 507{,}5\,(v'' + {}^1/_2) + 2{,}32\,(v'' + {}^1/_2)^2$$
$$\mathrm{PbCl}:\ \nu = 21\,863{,}1 + 228{,}8\,(v' + {}^1/_2) - 0{,}795\,(v' + {}^1/_2)^2 - 303{,}6\,(v'' + {}^1/_2) + 0{,}875\,(v'' + {}^1/_2)^2$$

POPOO u. NEUJMIN (C. **1933**. II. 2794) haben eine Reihe von PbCl-Banden in Fluorescenz beobachtet. Die von ihnen angegebene Analyse erscheint dem Vf. aber unzureichend zu sein. Einige Banden von PbCl mit kleinem v'' wurden auch in Absorption gefunden. Wegen des zu geringen Auflösungsvermögens konnte eine endgültige Entscheidung über die Isotopieeffekte von Pb nicht getroffen werden. Die Cl-Isotopen wurden beobachtet. Die Ergebnisse sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **153**. 407—21. Jan. 1936.) GÖSSLER.

A. G. Shenstone, *Das erste Funkenspektrum von Kupfer.* Vf. untersucht das Funkenspektrum von Cu im Gebiet von 10 000—600 Å. Das Spektrum wird mit verschiedenen Spektrographen aufgenommen: ein 21-ft-Konkavgitter in PASCHEN-Aufstellung, für das Rot u. nahe Infrarot ein 10-ft-ROWLAND-Gitter in EAGLEscher Auf-

stellung, für das UV ein Hilger E 1-Quarz, für das sichtbare Gebiet ein Hilger E 1-Glas, u. für das Ultrarot ein Ultrarotkonkavgitterspektrograph. 1350 Linien werden analysiert mit folgenden Strukturen: $3d^9\,4s$, $5s$, $6s$, $7s$, $8s$; $3d^9\,4p$, $5p$, $6p$; $3d^{10}$; $3d^9\,4d$, $5d$, $6d$, $7d$; $3d^9\,4f$, $5f$, $6f$; $3d^9\,5g$; $3d^8\,4s^2$; $3d^8\,4s\,4p$. Die Ergebnisse sind in sehr ausführlichen Tabellen zusammengestellt. (Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A. **235**. 195—243. 12/3. 1936.) Gössler.

Hrishikesha Trivedi, *Die Absorptionsspektren von Kupfer-, Eisen-, Nickel- und Kobaltmonooxyddämpfen und die Bestimmung ihrer Sublimationswärmen.* Die Absorptionsspektren von CuO, FeO, NiO u. CoO wurden bei einer Temp. von 1500° in einem Vakuumgraphitofen untersucht. Die Aufnahmen wurden mit einem Hilger-E 3-Quarzspektrographen gemacht. FeO u. CuO zeigen nur ein Gebiet kontinuierlicher Absorption, NiO u. CoO dagegen zwei. Die langwelligen Grenzen der Absorption sind: FeO: 2500 Å; CuO: 2410 Å; NiO: 3270 u. 2380 Å; CoO: 2750 u. 2100 Å. Die Verdampfungswärmen für FeO, CoO u. NiO wurden berechnet. Ihre Werte sind: FeO: 97,5 kcal, CoO: 101,5 kcal u. NiO: 111,5 kcal. (Proc. Acad. Sci. [Unit. Provinces Agra, Oudh, India] **5**. 27—33. 1935. Allahabad, Univ., Physics Departement.) Gössler.

Hrishikesha Trivedi, *Die Absorptionsspektren von Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Kupfermonosulfiddämpfen und die Bestimmung ihrer Sublimationswärmen.* Die Absorptionsspektren von FeS, NiS, CoS u. CuS ergeben je zwei kontinuierliche Absorptionsgebiete, deren langwellige Grenzen sind: FeS: 3100 u. 2325 Å; NiS: 2810 u. 2170 Å; CoS: 3190 u. 2400 Å; CuS: 3400 u. 2400 Å. Die kontinuierliche Absorption hat eine photochem. Dissoziation in zwei n. Atome zur Folge gemäß der Gleichung: $M\,S + h\,\nu_1 = M + S\,(^3P)$ für die erste Absorption u. $M\,S + h\,\nu_2 = M + S\,(^1D)$ für die zweite Absorption. Die Verdampfungswärmen werden berechnet. Ihre Werte sind: FeS: 85 kcal; NiS: 74,6 kcal; CoS: 87 kcal u. CuS: 75,55 kcal. (Proc. Acad. Sci. [Unit. Provinces Agra, Oudh, India] **5**. 34—40. 1935. Allahabad, Univ., Physics Department.) Gössler.

Frank Morgan, *Bandenspektren von BiBr, BiCl, BiF und BiJ in Absorption.* Vf. untersucht BiBr, BiCl, BiF u. BiJ in Absorption bei Tempp. von 700—1400° mit folgenden Spektrographen: Hilger E 1, Hilger 185-Quarz (Dispersion 9,5 Å/mm bei 4500 Å), 21-ft-Konkavgitter (Dispersion 1,25 Å/mm bei 4500 Å). Als Vergleichsspektrum diente das Fe-Bogenspektrum. Für BiBr erhält man 2 Bandensysteme entsprechend den Isotopen Br^{79} u. Br^{81} bei 4045,7 u. 4869,1 Å. Das langwellige System ist nach Rot abschattiert u. wird durch folgende Formeln dargestellt:

$$BiBr^{79}:\ \nu = 20\,532{,}0 + [135{,}91\,u' - 0{,}534\,u'^2 - 0{,}1030\,u'^3] - [209{,}50\,u'' - 0{,}466\,u''^2]$$

$$BiBr^{81}:\ \nu = 20\,532{,}0 + [134{,}69\,u' - 0{,}524\,u'^2 - 0{,}1002\,u'^3] - [207{,}61\,u'' - 0{,}458\,u''^2]$$

Für BiCl erhält man ebenfalls 2 Bandensysteme entsprechend den beiden Cl-Isotopen Cl^{35} u. Cl^{37} im Gebiet von 3600—4000 u. 4300 u. 5500 Å. Die Schwingungsformel lautet hier für das langwellige System:

$$BiCl^{35}:\ \nu = 21\,801{,}8 + [220{,}3\,u' - 2{,}50\,u'^2] - [308{,}4\,u'' - 0{,}96\,u''^2]$$

$$BiCl^{37}:\ \nu = 21\,801{,}8 + [215{,}1\,u' - 2{,}38\,u'^2] - [301{,}2\,u'' - 0{,}92\,u''^2]$$

Im Gebiet von 4150—4900 Å wird ein Bandensystem von BiF nachgewiesen. Die Formel lautet:

$$BiF:\ \nu = 22\,958{,}5 + [383{,}6\,u' - 3{,}28\,u'^2] - [512{,}0\,u'' - 2{,}25\,u''^2]$$

Zwischen 4150 u. 4300 Å liegt ein Bandensystem von BiJ mit folgender Schwingungsformel:

$$BiJ:\ \nu = 23\,388{,}9 + [198{,}6\,u' - 1{,}44\,u'^2] - [163{,}9\,u'' - 0{,}31\,u''^2]$$

wobei $u' = v' + 1/2$ u. $u'' = v'' + 1/2$ ist. (Physic. Rev. [2] **49**. 41—46. 1/1. 1936. Ohio State Univ., Mendenhall Lab. of Physics.) Gössler.

* **J. Orcel**, *Krystallographische Übersicht.* Darst. der allgemeinen Grundlinien der modernen Krystallographie: Geometr. Krystallographie. Best. der Krystallstruktur mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Ideal- u. Realkrystall. Wachstum u. Auflösung von Krystallen. Komplexe Krystallgebäude. Verschiedene physikal. Eigg. Mesomorphe Zustände. — Literaturverzeichnis. (Rev. gén. Sci. pures appl. **47**. 68—77. 15/2. 1936.) Skaliks.

M. C. Neuburger, *Gitterkonstanten für das Jahr 1936.* Nach dem derzeitigen Stand der Kenntnisse ergänzte tabellar. Zusammenstellung der besten Werte der

*) Krystallstruktur v. Mineralien vgl. S. 4274, 4275; v. organ. Verbb. vgl. S. 4280.

Kantenlängen der Elementarzellen der chem. *Elemente*, sowie deren Krystallgitterstruktur, Atomgewicht, Ordnungszahl, D., Atomradius, Atomraum, Packungsdichte, Vol. pro Atom u. Atomvolumen mit Literaturverzeichnis (entsprechend der C. **1934**. I. 1159 referierten Zusammenstellung). (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **93**. 1—36. Jan. 1936. Wien.) Skaliks.

A. Karsten, *Neuere Fortschritte in der Herstellung der Instrumente für die röntgenographische Feinstrukturuntersuchung.* Beschreibung der tragbaren Kleinröntgenapparatur von Siemens & Halske. (Z. Instrumentenkunde **56**. 120—23. März 1936. Berlin.) Skaliks.

G. R. Levi und **A. Baroni**, *Struktur der durch Dehydratisierung der Kohlenhydrate (Inosit, Quebrachit, Glucose) erhaltenen Kohlen.* Kohlen, welche aus Inosit, Quebrachit u. Glucose durch Entwässerung bei 200° mit $ZnCl_2$ + HCl erhalten wurden, zeigten nach röntgenograph. Aufnahmen u. Unterss. mit Elektronenstrahlen Verschiedenheiten in ihrem krystallinen Aufbau. Kohle aus Glucose ist, wie bekannt, prakt. amorph, solche aus Quebrachit u. noch deutlicher jene aus Inosit besitzen ausgesprochen die Struktur von Graphit. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **93**. 156—57. Jan. 1936. Mailand, Inst. f. allg. u. physikal. Chemie d. Univ.) Skaliks.

M. C. Neuburger, *Präzisionsmessung der Gitterkonstante von sehr reinem Niob.* Die Gitterkonstante von sehr reinem Nb (von Burgers u. Basart hergestellt, vgl. C. **1934**. I. 2912) wurde nach der Präzisionsmethode von Regler zu $a = 3{,}2941 \pm 0{,}0003$ Å bei 20° bestimmt. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **93**. 158—59. Jan. 1936. Wien.) Skal.

David Harker, *Die Krystallstruktur von Cuprichloriddihydrat, $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$. Quadrikovalentes Cuprikupfer mit Rechteckkonfiguration.* Schichtlinienaufnahmen lieferten die Identitätsperioden $a = 7{,}38$, $b = 8{,}04$, $c = 3{,}72$ Å. Unter der Annahme von 2 Moll. im rhomb. Elementarkörper berechnet sich eine D. von 2,55 (gemessen wurden Werte zwischen 1,96 u. 1,88, die bei der Hygroskopizität des Salzes zu niedrig sind). Raumgruppe D_{2h}^{7} (*Pb m n*). Die Parameter wurden aus Intensitätsberechnungen ermittelt. Cu in 0 0 0, $^1/_2$ $^1/_2$ 0; O in 0 u 0, 0 $\bar{u}$ 0, $^1/_2$ $^1/_2$ + u 0, $^1/_2$ $^1/_2$ − u 0 mit $u = 0{,}25 \pm 0{,}02$; Cl in u 0 v, $\bar{u}$ 0 v, $^1/_2 - u$ $^1/_2$ v, $^1/_2 + u$ $^1/_2$ $\bar{v}$ mit $u = 0{,}250 \pm 0{,}005$ u. $v = \sim^1/_8$. Die Cu-Atome sind also durch Kovalenzbindungen an 2 Cl u. 2 O geknüpft, wobei die Bindungen nach den Ecken eines Rechtecks zeigen. Die Atomabstände stimmen mit entsprechenden in $K_2CuCl_4 \cdot 2\,H_2O$ überein (vgl. Chrobak, C. **1934**. II. 1265), woraus geschlossen wird, daß diese Verb. ebenfalls in bezug auf die Kovalenzen vierwertiges Cu enthält u. daß die Kovalenzen in Richtung der Diagonalen eines Rechtecks liegen. Der Radius des quadrikovalenten Cu beträgt 1,32 Å. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **93**. 136—45. Jan. 1936. California Inst. of Technology, Gates Chem. Labor.) Skaliks.

E. Herlinger, *Die Stabilisation kleiner Krystalle durch Hydratation der Krystalloberfläche.* Nach den Unterss. von Stranski (C. **1928**. II. 1856) u. Kossel (C. **1929**. I. 2726) muß man annehmen, daß in solchen Fällen, in denen die Hydratationsenergien beim Übergang vom Krystall in den gel. Zustand frei werden (exotherme Prozesse), kleine Krystalle instabil sind, sobald sie vorwiegend aus Oberflächenbausteinen bestehen. Man müßte also mit relativ sehr großen Keimgrößen bei heteropolaren Gittern in wss. Lsg. rechnen bzw. mit spontanem Krystallzerfall bei sehr kleinen Krystallen. Eine Abschätzung des Hydratationsgrades zeigt aber, daß die teilweise Hydratation der Oberflächenbausteine den oben erwähnten Vorgängen entgegenwirkt. Und zwar sind die Oberflächenbausteine bereits so stark hydratisiert, daß der verbleibende Rest an Hydratationsenergie nicht mehr ausreicht, um die Abtrennungsarbeit vom Gitter zu decken. Die Wahrscheinlichkeit für eine Ablösung ist am geringsten bei einem Eckenbaustein, etwas größer bei einem Kantenbaustein u. relativ am größten bei einem Oberflächenbaustein. Die Hydratation der Ecken- u. Kantenbausteine stabilisiert somit das Krystallgitter, wenn es unter eine bestimmte Größe durch Auflösung verkleinert wird. — Dies gibt sich zu erkennen in einer Trachtänderung kleiner Kryställchen. Ferner muß man in wss. Lsgg. mit 2 *Löslichkeiten* rechnen: der n. Löslichkeit (der Oberflächenbausteine) des relativ großen Krystalls u. der niedrigeren Löslichkeit (der hydratisierten Kantenbausteine) kleiner Krystalle. Ultramikroskop. kleine Krystalle müssen hiernach extrem lange haltbar sein, u. der Auf-

lösungsprozeß eines Krystalls muß von einer bestimmten Kleinheit ab sprunghaft gehemmt werden. Beide Erscheinungen sind von J. Traube u. Mitarbeitern beobachtet worden (unveröffentlicht). (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **93**. 37—41. Jan. 1936. Rehovoth [Palästina], Daniell Sieff Research Inst.) Skaliks.

J. B. Zeldovič, *Die Theorie der Wechselwirkung zwischen einem Atom und Metall.* Es wird die Wechselwrkg. zwischen einem freien Atom u. den freien Elektronen eines Metalls quantenmechan. abgeleitet. Die Anwendung der Störungstheorie in zweiter Näherung ergibt, daß die Wechselwrkg. umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung des Atoms von der Metalloberfläche ist. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] **5**. 22—27. 1935. Leningrad, Lab. f. Katalyse.) Stackelberg.

Frederick Seitz, *Der theoretische Aufbau von metallischem Lithium.* (Vgl. C. **1935**. I. 2131.) Die in einer früheren (C. **1935**. I. 17) Arbeit entwickelten u. auf Na angewendeten theoret. Überlegungen werden auf metall. Li ausgedehnt. Zunächst werden wieder die Feldgleichungen von Hartree, dann die von Fock für das Kristallgitter aufgelöst. Im vorliegenden Falle ist der Zusammenhang zwischen beiden Gleichungssystemen nicht so einfach wie im Falle des Na; jedoch zeigt Vf., daß die auf beiden Wegen bestimmten Energien prakt. dieselben sind. Die Lsgg. der Feldgleichungen unterscheiden sich hier in einigen Punkten wesentlich von denen des Na; sie machen den größeren Anteil der Bindungsenergie bei Li gegenüber dem Na verständlich. Die hierdurch bedingte Änderung der Austauschenergie der Elektronen wird berechnet. Ferner werden die theoret. Überlegungen Wigners (C. **1935**. I. 1657) über die Wechselwirkungsenergien zwischen Metallelektronen zur Berechnung der Bindungsenergie angewendet; Ergebnis: $E = 34$ kcal (experimenteller Wert: 38,9 kcal). Die vom Vf. berechnete Gitterkonstante beträgt 3,53 Å u. stimmt mit der gemessenen Konstante (3,46 Å) auf ca. 3% überein. Einige allgemeine Bemerkungen über die Lsgg. der Fockschen Gleichungen für Nichtmetalle beschließen die Arbeit. (Physic. Rev. [2] **47**. 400—12. 1935. Princeton-Univ.) Zeise.

S. Flügge und **A. Krebs**, Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik. Dresden u. Leipzig: Steinkopff 1936. (X, 238 S.) 8°. = Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwiss. Reihe. Bd. 38. M. 16.—; geb. M. 17.—.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Keniti Higasi, *Dipolmoment und Lösungsmittel.* Vorliegende Arbeit ist inhaltlich ident. u. eine Übersetzung der Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo **14** [1935], 146 mitgeteilten Arbeit mit einigen Ergänzungen. Eine qualitative Behandlung des Problems wurde Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo **13** [1934]. 1167 gegeben. Vf. konnte in dieser Arbeit zeigen, daß eine Gruppe von Moll., wie Alkohole u. Anilin, sich gerade entgegengesetzt der der Müllerschen Theorie (C. **1933**. II. 2646) zugrunde liegenden Annahme verhalten: Abnahme der Größe der elektr. Momente mit zunehmender DE. des Lösungsm. Die meisten der von Müller angeführten Substanzen haben positive Kerr-Konstanten; Alkohole u. Aniline haben negative oder sehr kleine Werte (vgl. auch Govinda Rau, C. **1935**. I. 3890). Vf. erklärt den Einfluß des Lösungsm. allein aus der Induktion des gel. Dipols auf das denselben umgebende Lösungsm. auf der Basis der Debyeschen Theorie, wobei der Form der gel. Moll. bei diesem Effekt eine besondere Bedeutung beigemessen wird. Ein kugelförmiges Modell wird als nicht allgemein ausreichend angesehen; bei Annahme eines Rotationsellipsoids lassen sich die erwähnten beiden Arten des Lösungsmitteleffektes ausreichend erklären. Unter Verwertung dieses Modells werden 2 Gleichungen für das scheinbare Dipolmoment der Moll. in Lsg. abgeleitet. Als Standardwerte für die Momente der in Betracht gezogenen Moll. wurden die an Dämpfen ermittelten Werte angesehen; Abweichungen von diesen Momenten bei solchen für gel. Moll. ermittelten wurden auf den Lösungsm.-Effekt zurückgeführt. — Den theoret. Betrachtungen wird ein einzelnes Dipolmol. zugrunde gelegt, da in extrem verd. Lsgg. der wechselseitige Effekt der gel. Moll. vernachlässigt werden kann. Für das in Lsg. beobachtete (scheinbare) Moment gilt: $\mu_{Lsg.} = \mu_{Gas} + \Sigma \mu_i$; $\Sigma \mu_i$ ist die Summe der in dem polarisierbaren Medium, d. h. dem Lösungsm., induzierten Momente. Zwischen μ u. der Feldstärke E besteht die

---

*) Dipolmomente organ. Verbb. vgl. S. 4282.

Beziehung $\mu_i = \alpha \cdot E$ (α ist eine von der Natur des Lösungsm. abhängige Konstante). Vf. berechnet E (durch einen Dipol bedingt) u. bestimmt dann $\Sigma \mu_i$ für einige Mol.-Modelle (Kugel mit zentralem Dipol; Rotationsellipsoid mit zentralem Dipol für 2 Fälle; gel. Mol. mit nicht zentralem Dipol, gleichfalls 2 Fälle). Zusammenfassend findet Vf. für den Lösungsmitteleffekt: $\mu_{Lsg.} \gtreqless \mu$ gemäß $a \lesseqgtr c$, (a u. c sind die Radien der aufeinander senkrecht stehenden Symmetrieachsen der Mol.-Modelle). Ausführlich diskutiert werden: Dipolmoment u. Meßbedingungen, Polarisierbarkeit von Lösungsm.-Moll., Oberfläche der gel. Moll. (Mol.-Modell nach röntgenometr. Werten, nach opt. Polarisierbarkeiten; Mol.-Modell u. Kerrkonstante). Es werden verglichen die experimentellen Ergebnisse mit der Theorie für die Fälle, daß das Moment (in Lsg.) $\gtreqless$ ist als für das in Dampfform bestimmte Dipolmol. — Die von Müller (l. c.) eingeführte empir. Beziehung zwischen $\mu_{Lsg.}$ u. μ_{Gas}: $(\mu_{Lsg.}/\mu_{Gas}) = 1 - \text{const}\ (\varepsilon - 1)^2$ mit dem Konstantenwert 0,038 für verschiedene Substanzen wird durch Vf. ersetzt durch die Gleichung $(\mu_{Lsg.}/\mu_{Gas}) = 1 + (\varepsilon - 1/\varepsilon + 2) \cdot A$, worin A eine von der jeweiligen Verb. unabhängige, aber von der mol. Oberfläche u. der Lokalisation des Dipols stark abhängige Konstante ist. Letztere zeigt stets ein der Kerrkonstante entgegengesetztes Vorzeichen. Folgendes ist bei genauerer Best. des elektr. Momentes zu beachten: Messung der Werte in mehr als 2 Lösungsmm. unter gleichen Bedingungen. Die einzelnen Momente sind graph. gegen $(\varepsilon - 1/\varepsilon + 2)$ oder $(\varepsilon - 1)^2$ aufzutragen, das wahre Moment wird durch Extrapolation auf $\varepsilon = 1$ erhalten. Falls eine Extrapolation nicht möglich, kommt der kleinere $\mu_{Lsg.}$-Wert dem wahren Moment näher. Diese Annahme wird nicht immer erfüllt (z. B. bei stark polaren Moll.). Kenntnis der Kerrkonstanten, der opt. Polarisierbarkeit sowie röntgenometr. Werte bieten die Möglichkeit, Anhalt über Mol.-Oberfläche u. Dipollokalisation zu bekommen. Zumindest sind dann Aussagen darüber möglich, ob das in Lsg. gefundene Moment größer oder kleiner als der wahre Wert ist. — Die Momente folgender Verbb. in Bzl. (25°) wurden neu bestimmt: *Isopropylalkohol* (1,70), *Isobutylalkohol* (1,71). — In einem Nachtrag nimmt Vf. kurz Stellung zu einer Arbeit von Frank (C. **1936**. I. 3493). Nach ihm haben im Gegensatz zu Frank sowohl Ä. wie Alkohole in benzol. Lsg. größere Momente als im dampfförmigen Zustand. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **28**. 284—309. Febr. 1936. [Orig.: engl.])

G. P. Wolf.

J. W. Williams, C. H. Schwingel und **C. H. Winning**, *Die Polarität der Moleküle Stickstofftetroxyd und Stickstoffdioxyd.* Zur Aufklärung bzw. Beseitigung der Widersprüche zwischen den Ergebnissen der Infrarotabsorption u. den Beststt. der DEE. der Moll. N_2O_4 (I) u. NO_2 (II) bzgl. ihrer Struktur wurden von Vff. sehr genaue Messungen der DEE. durchgeführt. Die Beststt. erfolgten mit sich im Gleichgewicht befindenden gasförmigen Gemischen von I u. II bei 5 Tempp. zwischen 298 u. 398° abs. u. bei 7 Drucken (150—760 mm). Die Werte der DEE. u. D.D. werden mit denen Zahns (C. **1933**. II. 1308) verglichen; letzterer schloß aus seinen Messungen auf ein größeres Moment für das Mol. I gegenüber II. Die verschiedenen Interpretierungen der Ergebnisse Zahns u. der Vff. werden diskutiert; es wird wahrscheinlich gemacht, daß die von Zahn gezogenen Schlüsse als irrtümlich anzusehen sind. Mit Hilfe bereits vorliegender Werte der D.D. für I u. II werden die elektr. Momente berechnet. Es wurde gefunden, daß die Polarität von II mit steigender Temp. abnimmt; diese Abnahme wird auf einen mehr u. mehr zunehmenden Übergang in Moll. mit stärker symm., höheren Schwingungszuständen zurückgeführt. Einzelergebnisse, (n_1, n_2) sind die

T	$P_{Mol.}$	P_D	P_O	$D (= \mu \times 10^{18}$ e.s.E)	
298,1	14,68	7,616	7,06	0,58	
318,1	12,24	7,616	4,62	0,49	
343,1	10,69	7,616	3,07	0,41	NO_2
368,1	9,65	7,616	2,03	0,35	
398,1	9,03	7,616	1,41	0,30	

Molenbrüche von II (I): I für $n_1 = 0$ (1,0 Mol.-Fraktion I); $P_{Mol.} = 16,87$ ccm, unabhängig von der Temp. von 25—125°; $P_D = 16,73$ ccm (nach Cuthbertson u. Cuthbertson, C. **1914**. I. 15). — Für II $n_1 = 1,0$ (1,0 Mol.-Fraktion II) wurden die tabellar. zusammengestellten Werte (P_D nach Cuthbertson u. Cuthbertson; l. c.) erhalten. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 197—203. 6/2. 1936. Madison Wisconsin, Univ., Lab. of Physical Chem.)

G. P. Wolf.

N. L. Yates-Fish, *Über Dipolrotation in elastischen und viscosen Medien.* Nach DEBYE läßt sich die Abhängigkeit der DE. von der Frequenz bei geeignet gewählten τ-Werten erklären. Bedeutung gewinnt die Relaxationszeit τ (die bis zur Erreichung des Gleichgewichtes erforderliche Zeit) bei hochfrequenten, oscillierenden Feldern. In Fortführung der Betrachtungen einer Arbeit von GEMANT (C. **1935**. II. 19), welche Ansätze zur Ausdehnung der Dipoltheorie auf amorphe feste Stoffe enthält, wird τ unter Verwertung der Ergebnisse von STOKES (Rotation in viscosen Fll.) theoret. abgeleitet u. bestimmt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **21**. 226—33. Febr. 1936. Univ. College of Swansea.) G. P. WOLF.

W. Scislowski, *Über die Anfangsströme in dünnen Paraffinschichten.* An Paraffinschichten von 0,22 u. 0,24 mm Dicke werden verschiedene Spannungen angelegt u. die in der Zeit von 10^{-2} bis 60 Sek. vom Augenblick der Spannungsanlegung an fließenden Ströme untersucht. Bei Zimmertemp. gehorchen diese Ströme bis zu Feldern von 100 KV/cm dem OHMschen Gesetz. Von einigen bis zu etwa 60 Sek. ist die Strom-Zeitcharakteristik durch den Ausdruck $I = A/t$ gegeben. In der 1. Sek. nimmt der Strom langsamer ab, als diese Formel angibt; bei langdauerndem Stromdurchgang treten Störungen in der Strom-Zeitcharakteristik auf. Temperaturänderung hat zwischen 0 u. 21° geringen, zwischen 21 u. 40° überhaupt keinen Einfluß auf den Wert der Stromintensität innerhalb der ersten Sekunden, dagegen bewirkt die Temperaturerhöhung eine starke Stromzunahme nach längeren Zeitabständen. Die Bestrahlung des Paraffins mit γ-Strahlen bedingt einen starken Zuwachs des Anfangsstromes. (Acta physic. polon. **4**. 123—34. 1935. Warschau, Inst. für Theor. Phys. der Univ.) KOLLATH.

A. Sibold, *Über die Elektronen- und Ionenstromdichteverteilung in wandfreien Gasentladungen.* Vf. hat für Stromdichte- u. Raumpotentialmessungen in Bogenentladungen, deren hohe Gastempp. den Gebrauch isolierter Sonden nicht zulassen, ein Meßverf. für isolationsfreie LANGMUIR-Sonden ausgearbeitet, welches außer Mittelwerten für ganze Entladungswerte auch die Werte in einzelnen Entladungspunkten zu bestimmen gestattet. Die Anwendung der Methode auf den W-N_2-Lichtbogen ergibt folgende Resultate: 1. In der positiven Säule steigt bei konstantem Kathodenabstand die Elektronenstromdichte mit der Bogenstromstärke an. Bei Abnahme des Gasdrucks von 124 mm Hg auf 49 nimmt die Elektronen- u. Ionenstromdichte im Plasma stark zu; dagegen bleibt die elektr. Querausdehnung der Entladung nahezu unverändert. 2. Bei einer Bogenlänge von 8 mm besteht für den Druckbereich von 124—49 mm Hg von der Anode zur Kathode eine Elektronen- u. Ionenstromdichtenzunahme, die besonders in Kathodennähe u. bei niedrigeren Drucken stark hervortritt. Das Verhältnis von Elektronen- zu Ionenstromdichte nimmt in Richtung von der Kathode zur Anode ab. (Helv. physica Acta **9**. 123—59. 18/3. 1936. Basel, Physikal. Anstalt der Univ.) KOLLATH.

Theodor Rummel, *Die Stabilisierung einer Glimmentladung im homogenen Feld in Luft von Atmosphärendruck mit Hilfe elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten.* Über einen Schutzwiderstand von etwa $10^6\ \Omega$ wird an zwei sich parallel gegenüberstehende, ebene, elektrolyt. mit einer 500 μ dicken Oxydschicht überzogene Al Elektroden Gleichspannung gelegt. Bei einem Abstand von 2,5 mm u. einem Elektrodendurchmesser von 26 mm war die Entladung gleichmäßig über die ganze Elektrodenfläche verteilt u. quer zur Feldrichtung völlig homogen. Der Strom betrug 4 Mikroamp. bei 6000 V Entladungsspannung. Diese Stabilisierung ist auf den besonderen Aufbau der Al-Oxydschichten zurückzuführen, da durch die Lage der Poren ein für die Stabilisierung günstiges Verhältnis von Längs- zu Querleitfähigkeit gegeben ist. (Naturwiss. **24**. 158. 6/3. 1936. München, Elektrophys. Labor. d. Elektrotechn. Inst. d. T. H.) KOLLATH.

F. D. Greeves und **J. E. Mc F. Johnston**, *Die Glimmentladung in Sauerstoff.* Die Resultate von umfangreichen Sondenmessungen in den negativen Teilen der O_2-Glimmentladung mit k. Kathode werden in Tabellen- u. Kurvenform wiedergegeben; der Einfluß möglicher Fehlerquellen wird durch besondere Unters. festgestellt, wobei eine Reihe von Bedingungen gefunden werden, unter denen Sondenmessungen einwandfrei durchgeführt werden können. Es werden typ. Daten für Elektronen-Energieverteilung u. -Konz. sowie für die Potentialverteilung in der Entladung angegeben. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **21**. 659—86. März 1936. Belfast, Queens Univ. Departm. of Physics.) KOLLATH.

Karl Gaulrapp, *Untersuchung der elektrischen Eigenschaften des Abreißbogens.* Es wird eine Anordnung beschrieben zur Herst. von Abreißbögen zwischen beliebigen Metallelektroden in verschiedenen Gasen von beliebigem Druck. Strom u. Spannung werden mit einem Oscillographen aufgezeichnet, außerdem wird die Bogenlänge mit Hilfe einer Hochfrequenzmethode registriert. Die Stromspannungscharakteristiken von Zn in Luft u. H_2 zeigen, daß bei kleinen Drucken u. Bogenlängen die Brennspannung von Stromstärke u. Bogenlänge unabhängig ist. Es werden die zur Erzeugung von Abreißbögen erforderlichen Mindestspannungen für eine größere Anzahl von Metallen zusammengestellt. Es werden die Stromdichten an der Kathode von Kohle- u. Zinkabreißbögen als Funktion des Drucks bestimmt u. die Metalle nach dem Aussehen der Kathodenflecksspuren in 3 Gruppen geteilt, die zu der von RAMBERG getroffenen Einteilung der Metalle bei STOLT- u. Wechselstrombögen in Beziehung stehen. Es wird ein Wechselstromabreißbogen von stets gleichmäßiger elektr. Energie angegeben, der als Lichtquelle für die quantitative Spektralanalyse besonders geeignet sein dürfte. (Ann. Physik [5] **25**. 705—27. 9/3. 1936. Frankfurt a. M., Phys. Inst. der Univ.) KOLLATH.

U. Nakaya und **F. Yamasaki**, *Untersuchungen über die Vorstufen der Funkenbildung in verschiedenen Gasen unter Benutzung der Wilsonkammer.* (Vgl. C. **1935**. II. 328.) Die früheren Unterss. der Vff. über die Anwendbarkeit der WILSON-Kammer zwecks Studiums der Funkenentladung werden mit in elektr. u. mechan. Hinsicht verbesserter Apparatur fortgesetzt, so daß jetzt reproduzierbare Nebelspurphotographien der Vorentladungen von Funken in nicht homogenen Feldern erhalten werden (Funkenlänge 3—10 mm). Für die untersuchten Gase Luft, N_2, O_2, CO_2, H_2, NO sind die Vorentladungen nach Form u. Struktur merklich verschieden, jedes Gas zeigt ein nur für es selbst charakterist. Verh. Die Zugabe kleiner Mengen von organ. Dämpfen (untersucht wurden ca. 10 hauptsächlich Halogenverbb.), besonders von Cl- u. J-Verbb., transformiert die weit verzweigten positiven Figuren in Luft zu einem glatten Strich. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **153**. 542—54. Febr. 1936. Sapporo, Japan, Hokkaido Imp. Univ.) KOLLATH.

G. E. M. Jauncey und **J. H. Deming**, *Diffuse Streuung von Röntgenstrahlen an einem piezoelektrisch schwingenden Quarz.* An einem nach y geschnittenen piezoelektr. schwingenden Quarzkrystall von 0,105 cm Dicke wird mit einer Ionisationskammer die Änderung der Intensität der diffusen Streuung bei der piezoelektr. Erregung geprüft. Während sich die Intensität der Lauepunkte um 100% ändert, ist die Änderung der diffusen Streuung kleiner als 1%. Dies ist ein Beweis dafür, daß die Intensitätsänderung der Lauepunkte beim Schwingen durch eine Änderung des Extinktionskoeff. zustande kommt, während die diffuse Streuung von diesem unabhängig ist. Die durchtretende Primärstrahlung ändert sich beim Schwingen ebenfalls um weniger als 1%. (Physic. Rev. [2] **48**. 462. 1935. St. Louis, Miss., Washington Univ., Wayman Crow Lab. of Phys.) BÜSSEM.

J. Baborovský, *Die Hydratation der Ionen.* (Vgl. C. **1936**. I. 3099. **1935**. I. 1982 u. früher.) Zusammenfassende Darst. der Ergebnisse der Unterss. des Vf. u. seiner Mitarbeiter u. der Meßergebnisse anderer Autoren. (Chem. Listy Vědu Průmysl **29**. 285—88. 1935.) R. K. MÜLLER.

W. A. Isbekow und **G. A. Sachartschenko**, *Die Zersetzungsspannung der Lösungen von Metallbromiden in geschmolzenem Cadmiumbromid.* In Fortsetzung der früheren Arbeiten (C. **1925**. II. 1411. **1930**. I. 1273) über die Zers.-Spannung von Metallbromiden in $AlBr_3$ u. $ZnBr_2$ berichten die Vff. über Messungen der Zers.-Spannungen in geschmolzenem $CdBr_2$. Die Verss. führten zu folgender Spannungsreihe: Zn, Cd, Pb, Cu, Ag, Sn, Co, Ni, Bi; die Reihenfolge der Metalle stimmt mit derjenigen für $AlBr_3$ u. $ZnBr_2$ überein u. konnte durch gegenseitige Ausfällung der Metalle bestätigt werden. Gegenüber der Reihenfolge in der Spannungsreihe für wss. Lsgg. sind starke Abweichungen vorhanden. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainska Akademija Nauk. Sapisski Institutu Chemii] **2**. 121—26. 1935.) v. FÜNER.

L. J. Kurtz, *Kinetik der Anodenschichtenbildung auf Metallen.* II. *Deckschichten von $PbCl_2$ auf Blei.* (I. vgl. C. **1935**. II. 3364.) Mit der dort geschilderten Methode wird folgendes festgestellt: Bei der Elektrolyse gesätt. $PbCl_2$-Lsgg. in 0,5-n. HCl mit konstanter Stromstärke steigt das Potential der Bleianode zunächst langsam an, während sich die Anode mit $PbCl_2$-Inseln bedeckt, die nicht nur in die Breite, sondern auch

Magnet. Unters. organ. Verbb. vgl. S. 4285; elektr. Dissoziation vgl. S. 4284.

in die Dicke wachsen. Ist nur noch der 10^{-5}te Teil der Anodenoberfläche unbedeckt, so springt das Potential plötzlich auf einen hohen Wert. Dann steigt es langsam proportional der Zeit, während die Dicke der $PbCl_2$-Schicht zunimmt. Die verbliebenen Poren verschwinden nicht. Aus den Versuchsdaten lassen sich für jeden Zeitpunkt die Dicke der $PbCl_2$-Schicht, die Größe der unbedeckten Fläche (Poren) u. die durch die Schicht u. die Poren fließenden Stromanteile berechnen. Die $PbCl_2$-Schichten haben eine geringe Leitfähigkeit u. demnach eine geringe Porosität, im Gegensatz zu den früher untersuchten Halogensilberschichten. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] **1935. III.** 305—08. Akad. d. Wissenschaften d. U. d. S. S. R., Inst. f. allg. u. anorg. Chemie.) Stackelberg.

Max Abraham, The classical theory of electricity and magnetism; rev. by **Richard Becker**. New York: G. E. Stechert 1936. (299 S.) 8°. 5.00.

A_3. Thermodynamik. Thermochemie.

J. A. Cahour, *Herstellung von Temperaturen unterhalb von 1° absolut.* Kurze Übersicht: Herst. u. Messung dieser Tempp., Eigg. der Stoffe bei extrem tiefen Tempp. (Rev. gén. Sci. pures appl. **47.** 78—80. 15/2. 1936.) Skaliks.

A. A. Saitzew und **G. W. Spiwak**, *Über Energieaustausch zwischen Gasatomen und einer festen Wand.* Ausführlichere Wiedergabe der C. **1935.** II. 3641 referierten Unterss. Nachzutragen ist: Zwischen 300 u. 600° absol. sind die Akkomodationskoeff. von Ne u. Ar prakt. von der Temp. unabhängig. (Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik [russ.: Fisitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal experimentalnoi i teoretitscheskoi Fisiki] **5.** 54—65. 1935. Moskau, Physikal. Forschungsinst. d. Univ.) Stackelb.

John H. Perry und **Carl V. Herrmann**, *Der Joule-Thomson-Effekt von Methan, Stickstoff und Gemischen dieser Gase.* Es wurden die Joule-Thomson-Koeff. von CH_4 u. N_2 für die Tempp. 200, 250, 300, 350 u. 400° absol. u. Drucke von 1, 5, 25, 50 u. 100 at mit Hilfe der Zustandsgleichung von Beattie-Bridgeman berechnet, ferner für N_2-CH_4-Gemische mit 25, 50 u. 75% N_2. (J. physic. Chem. **33.** 1189—95. Dez. 1935. Cleveland, Ohio, Grasselli Chem. Comp.) Juza.

Shin'ichi Aoyama und **Eizô Kanda**, *Bestimmung von Fixpunkten bei tiefen Temperaturen mit einem Wasserstoffthermometer.* Vff. beschreiben unter besonderer Berücksichtigung der auf verschiedenen Tempp. befindlichen hohen Räumedie Konstruktion eines H-Gasthermometers. Es werden zunächst für das Thermometer die Abweichungen von der thermodynam. Skala angegeben u. folgende Fixpunkte bestimmt: Kp. von N zu —195,79 ± 0,03, von O —182,98 ± 0,03, von CO_2 —78,51 ± 0,009. Ferner wurde ein Cu-Konstantanthermoelement zwischen —200 u. 0° geeicht. (Bull. chem. Soc. Japan **10.** 472—81. 1935. Sendai, Imperial Univ., Cryogenic Lab., Res. Inst. for Iron, Steel and other Metals. [Orig.: engl.]) Juza.

Wilhelm Klemm und **Irmgard Schnick**, *Messungen an Gallium- und Indiumverbindungen.* XI. *Die Bildungswärme von Gallium-I-Oxyd.* (X. vgl. C. **1934.** II. 2202.) Vff. beschreiben die Darst. von Ga_2O durch mehrfache Sublimation von Ga_2O_3 mit einem Überschuß an Ga im Hochvakuum. Für die calorimetr. Messungen werden nach diesem Verf. 2 Präparate mit 84,3 bzw. 89,9% Ga_2O-Geh. hergestellt. Die Verbrennungswärmen von Ga u. Ga_2O werden in einer calorimetr. Bombe aus V_2A-Stahl mit Paraffinöl als Hilfssubstanz bestimmt. Die Bildungswärme von Ga_2O_3 aus $2\,[Ga] + {}^3/_2\,(O_2)$ ergibt sich im Mittel zu 259 ± 1 kcal/Mol Ga_2O_3, während Roth u. Becker (C. **1932.** I. 2146) $255{,}_8$ ± 1 kcal/Mol angeben. Zu den Berechnungen wird der Mittelwert 257 kcal/Mol benutzt. Die Wärmetönung der Rk.: $[Ga_2O] + (O_2) = [Ga_2O_3]$ beträgt +175 ± 2 kcal. Daraus ergeben sich für Ga_2O die Bildungswärme:

$$2\,[Ga] + {}^1/_2\,(O_2) = [Ga_2O] + 82 \pm 2 \text{ kcal}$$

u. die Zerfallswärme: $3\,[Ga_2O] = 4\,[Ga] + [Ga_2O_3] + 11 \pm 6$ kcal, also eine nur wenig von Null verschiedene positive Wärmetönung (3,7 ± 2 kcal/Mol Ga_2O), was den chem. Erfahrungen entspricht. (Z. anorg. allg. Chem. **226.** 353—58. 17/3. 1936. Danzig-Langfuhr, Techn. Hochsch., Inst. f. anorg. Chem.) Banse.

A_4. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Ernst Cohen und **J. J. A. Blekkingh**, *Der Einfluß des Dispersitätsgrades auf physikalisch-chemische Konstanten.* 6. Mitt. (5. vgl. C. **1936.** I. 2710.) Die in der

---

Thermochem. Unterss. an organ. Verbb. vgl. S. 4282, 4286.

5. Mitt. gefundenen Löslichkeitswerte für die Salicylsäure (0,2152 g pro 100 g W. für Substanzen verschiedener Korngröße) stehen nicht in Übereinstimmung mit den früher von Vff. gefundenen (0,2217 g pro 100 g W., C. **1933**. I. 558), sondern liegen beträchtlich tiefer. Vff. haben nun in der vorliegenden Arbeit eine Reihe von Verss. unternommen, um die Ursache dieser Diskrepanz zu erklären. Folgendes ist dafür verantwortlich zu machen: 1. Intensives Schütteln u. Pulvern der Substanz mit W. bedingt eine feinere Verteilung des Materials u. deshalb infolge des Dispersitätseffektes ein geringes Ansteigen der scheinbaren Löslichkeit. Infolge der starken Dispersion werden die Werte dadurch gefälscht, daß auch durch längere Baumwollefilter feste, nicht sichtbare Teilchen, welche die Konz. der untersuchten Lsg. erhöhen, hindurchgehen. — 2. Die Ggw. von geringen Mengen (0,2%) Paraoxybenzoesäure erhöht die Löslichkeit auf doppelte Weise. Direkt infolge Ggw. dieser als Beimengung vorhandenen Säure, indirekt, indem sie durch ihre bloße Ggw. die Stabilität der feinen, festen Teilchen erhöht, so daß dieselben als solche durch die Filter gehen. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **39**. 154—63. 1936. Utrecht, Van't Hoff-Lab.) E. Hoffmann.

F. Vlès und **M. Gex**, *Untersuchungen über die Beeinflussung physikalisch-chemischer Reaktionen durch elektrischen Kontakt mit dem Erdboden.* Der Einfluß des elektr. Kontaktes mit dem Erdboden wird von den Vff. in erster Linie an der Rk. von Philippson (vgl. C. **1912**. II. 2034) untersucht. Philippson hatte festgestellt, daß ein Ag-Sol, in das man eine Cu- oder Zn-Platte hängt, nach einiger Zeit (22 Tage) einen schwächeren Tyndalleffekt als eine Vergleichslsg. ohne Metallplatte zeigt u. daß die Micellen des Sols zu ultramkr. Teilchen ausflocken. Es werden nun von den Vff. eine große Reihe von Parallelverss. durchgeführt, bei denen die Metallplatte isoliert bzw. mit dem Erdboden leitend verbunden ist. In etwa 80% der Fälle änderte sich der Zustand der Sole in den isolierten Zellen schneller. Vff. nehmen an, daß die Philippsonsche Rk. durch das Inlösunggehen von Metallionen bedingt ist u. daß die Verzögerung in dem genannten Fall mit dem Auftreten einer entgegenwirkenden EK. zu erklären ist. Wenn die Rk.-Zellen gegen die Atmosphäre abgeschlossen werden, erhöht sich die Rk.-Geschwindigkeit. Wenn zwischen Zelle u. Erdboden eine Kapazität eingeschaltet wird, kann man die Geschwindigkeit der Rk. durch Änderung der Kapazität beeinflussen. Eine zweite Rk., die ähnliche Effekte zeigt, allerdings weniger ausgeprägt, ist die Änderung des p_H-Wertes einer Lsg., der Bromkresolgrün als Indicator zugesetzt ist; in diese Lsgg. taucht auch wieder eine Metallplatte ein. Durch Elektrolyse kann man die gleiche Änderung der Eigg. der Ag-Sole herbeiführen; die dazu erforderliche Elektrizitätsmenge wurde bestimmt u. daraus die Coulomb pro sec, die bei dem oben beschriebenen Vers. die Verzögerung herbeiführen müßten, zu $5 \cdot 10^{-5}$ berechnet. (Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés **12**. 74—137. 1935.) Juza.

Harry B. Weiser und **George R. Gray**, *Mechanismus der Koagulation von Solen durch Elektrolyte. V. Schwefelsol.* (IV. vgl. C. **1933**. I. 579.) Es wurde zunächst die Adsorption von Th, Nd, Al, Ba, Sr u. Ca-Ionen während der Koagulation von Raffo-S-Solen bestimmt. Die adsorbierten Mengen dieser Kationen sind bei den entsprechenden Fällungskonzz. einander nicht äquivalent. Bei der Fällungskonz. ist die adsorbierte Menge der fällenden Wrkg. der betreffenden Ionen umgekehrt proportional. Bei Verss., die oberhalb der Fällungskonz. durchgeführt worden sind, ist die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit die gleiche wie die der fallenden Wrkg.: Th > Nd > Al > Ba > Sr > Ca. Weitere Verss. betreffen die potentiometr. Titration der S-Sole mit KCl, NaCl u. LiCl, bei der die p_H-Änderung mit Hilfe einer Glaselektrode gemessen wurde. Die H-Ionenkonz. steigt während der Titrationen stets an. Die verdrängende Wrkg. der untersuchten Kationen auf das H-Ion geht der koagulierenden parallel. Äquivalente Mengen von H-Ionen werden bei den Fällungskonzz. von den verschiedenen Kationen nicht abgeschieden. Bei Kationen der gleichen Wertigkeit geht die H-Ionenverdrängung u. die koagulierende Wrkg. der Größe der Ionen parallel. Die Wirksamkeit fällt demnach in den Reihen K > Na > Li u. Ba > Sr > Ca. — Vff. vertreten folgende Anschauungen über die Konst. u. Rk.-Weise der S-Sole: Die S-Teilchen der Zus. $n\,S \cdot y\,H_2S_xO_6 \cdot z\,H_2O$ werden von $S_xO_6^{--}$-Ionen als stabilisierendem Elektrolyt umgeben; die äußere Belegung der Doppelschicht ist eine diffuse Schicht von H^+-Ionen. Bei Zugabe von Kationen werden diese mehr oder weniger stark adsorbiert; eine entsprechende Menge an H^+-Ionen wird dadurch frei u. tritt potentiometr. in Erscheinung. Wenn das Potential der Teilchen auf diese Weise unter einen bestimmten Wert gefallen ist, koaguliert das Sol. (J. physic. Chem. **33**. 1163—75. Dez. 1935. Houston, Texas, Departm. of Chem., Rice-Inst.) Juza.

D. G. Dervichian und **C. O'Ceallaigh**, *Monomolekulare Schichten.* I. *Verwendung eines Lampenelektrometers für die Messung des Kontaktpotentials Luft-Flüssigkeit.* (Vgl. C. **1935**. II. 3366.) Es wird ein Schaltungsschema für die Messung von Kontaktpotentialen Luft-Fl. angegeben, in dem an Stelle des bisher verwendeten Elektrometers ein Lampenelektrometer vorgesehen ist. Mit der Anordnung können Messungen leicht auf Millivolt genau durchgeführt werden; die Nullstellung ist prakt. konstant. (J. Physique Radium [7] **6**. 427—28. 1935. Paris, Lab. de Chimie Physique, Faculté de Sciences.) Juza.

D. G. Dervichian, *Monomolekulare Schichten.* II. *Direkte Registrierung des elektrischen Verhaltens monomolekularer Schichten.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die in der vorst. ref. Arbeit angegebene Apparatur wird mit einer photograph. Registrierung versehen u. mit einer Anordnung zur Messung der Oberflächenspannung vereinigt. Es werden also Oberflächenspannung u. Kontaktpotential zugleich registriert. Mit dieser Apparatur werden einige bereits bekannte Oberflächenfilme (Öl-, Stearin-, Myristinsäure, Triolein, Trilaurin) untersucht. (J. Physique Radium [7] **6**. 429—32. 1935. Paris, Lab. de Chimie Physique, Faculté des Sciences.) Juza.

R. W. Merzlin, *Über die Anwendung der Oberflächenspannung in der physikalisch-chemischen Analyse.* Vf. stellt am allgemeinen Diagramm: $\sigma - t$ Betrachtungen über den Verlauf der Oberflächenspannungsisothermen bei fl. Zweistoffsystemen, bei denen keine bzw. undissoziierte Verbb. entstehen, sowie über die Temp.-Abhängigkeit der geometr. Form der Isothermen an. (Ann. Inst. Analyse physic.-chim., Leningrad [russ.: Iswestija Instituta fisiko-chimitscheskogo Analisa] **7**. 265—83. 1935. U. d. S. S. R. Perm, Univ., Lab. f. physikal. Chemie.) Gerassimoff.

William Clayton, *Einige Gesichtspunkte zur Grenzfläche fest-flüssig.* Ausführlicher Bericht des bereits C. **1936**. I. 3472 referierten zusammenfassenden Vortrages. (J. Oil Colour Chemists' Ass. **18**. 412—34. Dez. 1935.) Juza.

F. Durau und **G. Tschoepe**, *Zur Frage des Verlaufs von Adsorptionsisothermen an Bleichlorid als Adsorbens.* An Salzkugeln aus $PbCl_2$ von bekannter Oberfläche (vgl. F. Paneth u. W. Vorwerk, C. **1922**. III. 208. 857) wird die Adsorption von über Na im Vakuum dest. C_6H_6 u. C_6H_{14} bei 10—35° nach der volumenometr. Methode gemessen. Die Isothermen zeigen vom Nullpunkt ausgehend geradlinigen Verlauf, der erst bei Annäherung an den Sättigungsdruck steiler wird. Der Verlauf der Isotherme steht mit der Langmuirschen Theorie nicht in Einklang. Die Isothermen des *Acetons* zeigen, wie die des nicht über Na dest. C_6H_6 u. C_6H_{14}, schwache Krümmung, da $CaCl_2$-Trocknung nicht ausreicht, die letzten Spuren H_2O zu entfernen. Der Verlauf der Isothermen wird wesentlich durch Spuren H_2O beeinflußt. Untersucht wurde bei Drucken von 3—55 mm Hg u. nach Mc Leod von 0,2—1,2 mm Hg. (Naturwiss. **24**. 156—57. 6/3. 1936. Münster i. W., Physikal. Inst. d. Univ.) Nakamura.

Jitsusaburo Sameshima und **Noriyoshi Morita**, *Sorption von Gasen durch Mineralien.* V. (IV. vgl. C. **1934**. I. 3704.) In Fortsetzung früherer Unterss. über zeolith. Mineralien wurde die Sorption von NH_3 u. CO_2 durch Mordenit, Thomsonit, Skolezit, Epistilbit u. Phillipsit bestimmt. Die Mineralien wurden unter geeigneten Bedingungen (bei 200 oder 350°) entwässert u. mit dem zu sorbierenden Gas bei 25° u. 1 at Druck in Berührung gebracht. Mordenit sorbierte NH_3 u. CO_2 in beträchtlichen Mengen, er gehört dem Chabasittyp an. Hingegen sorbieren die anderen genannten Mineralien nur NH_3 in beträchtlichen Mengen. Die Vff. nehmen an, daß das NH_3 in den Mineralien chem. gebunden wird u. stöchiometr. Verbb. bildet. (Bull. chem. Soc. Japan **10**. 485—90. 1935. Tokyo, Imperial Univ., Chem. Inst. Faculty of Science. [Orig.: engl.]) Juza.

Jitsusaburo Sameshima und **Noriyoshi Morita**, *Sorption von Gasen durch Mineralien.* VI. (V. vgl. vorst. Ref.) Es wurde die Sorption von NH_3 u. CO_2 an Sepiolith, Talk, Serpentin, Asbest, saurem Ton, Bentonit u. Vivianit gemessen. Sepiolith sorbiert beträchtliche Mengen von NH_3 u. CO_2, er ist ein Sorbens vom SiO_2-Gel-Typus. Saurer Ton u. Bentonit sorbieren nur NH_3, Asbest sorbiert wenig NH_3. Talk, Serpentin u. Vivianit sorbieren weder NH_3 noch CO_2. (Bull. chem. Soc. Japan **10**. 490—94. 1935. Tokyo, Imperial Univ., Chem. Inst., Faculty of Science. [Orig.: engl.]) Juza.

[russ.] **Boriss Wladimirowitsch Iljin**, Physik der dispersen Körper und ihre Anwendung auf Bindemittel. Leningrad: WNIZ 1935 (1936). (116 S.) Rbl. 4,50.

B. Anorganische Chemie.

A. A. Jakowkin und **P. A. Archangelsky**, *Über die gleichzeitige Löslichkeit des Schwefels und Jods in Tetrachlorkohlenstoff.* Bei gleichzeitiger Ggw. von J u. S in CCl_4 tritt geringe Zunahme der Löslichkeit beider Stoffe ein. Vff. erklären dies mit der Bldg. einer geringen Menge sehr unbeständiger J-S-Verb. (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 350—52. 17/3. 1936. Leningrad, Lab. der anorgan. Chemie des Chem.-technolog. Inst.) Nakamura.

Chr. Finbak und **O. Hassel**, *Die sauren Fluoride einwertiger Kationen.* Ein Vergleich der isomorphen sauren Fluoride von Tl-I u. NH_4 in bezug auf ihre Gitterkonstanten (a = 8,567 Å bzw. 8,383 Å) mit den Gitterkonstanten der Silicofluoride von Tl-I u. NH_4 (8,60 Å bzw. 8,38 Å) führte Vf. zu der Annahme, daß die früher untersuchte Substanz gar nicht saures Tl-I-Fluorid ist (vgl. Hassel u. Kringstad, C. **1933**. I. 752), sondern ganz einfach Silicofluorid. Damit in ziemlich guter Übereinstimmung befinden sich auch die Analysen. Der Si-Geh. der Verb. konnte von Vff. nachgewiesen werden. Der Nachweis, daß die betreffenden Fluoride von Tl u. NH_4 Silicofluoride sind, entspricht dem analogen Befund bzgl. der „sauren Fluoride" der zweiwertigen Metalle Cu, Ni, Co u. Mn, die ebenfalls nach Kurtenacker, Finger u. Hey (vgl. C. **1933**. I. 3177) Silicofluoride darstellen. — Vff. glauben weiter, daß auch die sauren Fluoride anderer Kationen (ausgenommen sind die Bifluoride einiger einwertiger Kationen) in Wirklichkeit Silicofluoride darstellen, so z. B. das von Eggeling u. Meyer beschriebene Fluorid des Rb (C. **1905**. II. 956). (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 175—76. 7/2. 1936. Oslo, Univ. Chem. Inst. Physikal.-chem. Abt.) E. Hoffmann.

J. A. Fialkow und **A. A. Kusmenko**, *Die thermische Analyse des Systems Jod-Jodide: LiJ-, RbJ-, TlJ.* Vff. untersuchen auf Grund der therm. Analyse die Existenz von Polyjodiden der Alkalimetalle u. Tl u. benutzen folgende Systeme: $LiJ-J_2$, $KJ-J_2$, $RbJ-J_2$, $TlJ-J_2$. Ergebnisse: $RbJ-J_2$ Eutektikum mit 18,58 Mol-% RbJ bei 79,9±0,3°; $TlJ-J_2$ Eutektikum mit 22,75 Mol-% TlJ bei 90°; $KJ-J_2$ ergibt ein Eutektikum, nach welchem eine Trennung in zwei Schichten eintritt, diese fl. Schichten krystallisieren in einem kleinen Temp.-Intervall, u. zwar die eine bei 80,2°, die andere bei 79,8—79,6°; bei $LiJ-J_2$ ist die Temp.-Erniedrigung sehr gering, da bei 7—8 Mol-% LiJ die Temp. erst auf 110,3° sinkt. Aus den erhaltenen Resultaten u. den Angaben im Schrifttum wird die Folgerung gezogen, daß im System J_2-Jodide der Alkalimetalle (ohne Lösungsm.) keine Polyjodide gebildet werden; da aber aus wss. u. nicht wss. Lsgg. Polyjodide erhalten werden, wird von Vff. angenommen, daß zur Bldg. von Polyjodiden eine dritte Komponente (Lösungsm., W., Bzl.) notwendig ist. (Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. [ukrain.: Ukrainska Akademija Nauk. Sapisski Institutu Chemii] **2**. 127—39. 1935.) v. Füner.

Erika Roederer, *Studien über Jodstickstoff.* Die große Lichtempfindlichkeit des Jodstickstoffs zu photograph. Zwecken auszunutzen, ist wegen der zu geringen Haltbarkeit der mit dieser Substanz hergestellten Platten (maximale Haltbarkeit nur einige Stdn.) unmöglich, trotzdem in der vorliegenden Arbeit eine Methode der photograph. Verwendung angegeben wird. Von Nachteil ist auch die Empfindlichkeit solcher Platten gegen mechan. Beanspruchung. Die angewandte Methode beruht im wesentlichen darauf, daß auf Glasplatten als Schichtträger eine jodstickstoffhaltige Kollodiumschicht hergestellt wird. Da das Fixieren des im Licht freiwerdenden Jods innerhalb der Schicht infolge der Labilität des unzers. Jodstickstoffs nicht möglich ist, wurde es auf einen Jodacceptor außerhalb der Schicht verlegt. Verwendung findet hierzu eine Ag-Schicht, die aus einer belichteten AgJ-Kollodiumplatte durch physikal. Entw. u. Fixieren gewonnen wurde. — Es wird weiter die Hydrolyse des Jodstickstoffs in Abhängigkeit von dem p_H der Lsg. untersucht. $N_2H_3J_3$ hydrolysiert bei der Berührung mit W. in jedem Falle im Dunkeln nach:

$$N_2H_3J_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons 2\,NH_3 + 3\,HOJ.$$

Als Folgerk. schließen sich in alkal. Lsg. an:

$$3\,HOJ + 3\,OH' \rightleftharpoons 2\,J' + JO_3' + 3\,H_2O$$

u. in neutraler bzw. saurer Lsg.:

$$15\,HOJ \rightleftharpoons 10\,HJ + 5\,HJO_3 \rightleftharpoons 6\,J_2 + 3\,HJO_3 + 6\,H_2O$$

(vorausgesetzt, daß die zugesetzte Säure nicht mit HOJ reagiert). Ein Optimum der $N_2H_3J_3$-Haltbarkeit wird sowohl in An- als auch in Abwesenheit von NH_3 bei p_H = 10,0 gefunden. Sowohl nach kleineren, als auch nach größeren p_H-Werten (hier sogar besonders ausgeprägt) zeigt sich ein starkes Sinken der Haltbarkeit. Bei p_H = 11,3

tritt ein sekundäres schwächeres Maximum der Haltbarkeit auf. Die Ggw. von NH_3 bewirkt selbstverständlich durch Beeinflussung des Gleichgewichtes eine stark erhöhte Haltbarkeit des Jodstickstoffes. — Die Fällung von Jodstickstoff aus wss. NH_3 u. Jod erfolgt gemäß folgenden Gleichungen:

$$3\,J_2 + 6\,NH_4OH \rightleftharpoons 3\,NH_4J + 3\,NH_4OJ + 3\,H_2O \quad \text{u.}$$
$$3\,NH_4OJ \rightleftharpoons N_2H_3J_3 + NH_4OH + 2\,H_2O.$$

Die Gültigkeit dieser Gleichungen wurde bestimmt, in dem die Fällbarkeit von Jodstickstoff aus wss. Lsgg. von NH_3 u. Jodjodkalium in Abhängigkeit von den Konzz. der beteiligten Ionen u. Molekeln (NH_4', OH', J' u. J_2) ermittelt wurde. Aus den experimentellen Werten wird die Gleichgewichtskonstante zu $K = 10^{-29,25}$ errechnet. — Bei der Einw. von NH_3 auf J_2 in CCl_4 wird festgestellt, daß kein Jodstickstoff entsteht, daß vielmehr nach einem ganz neuartigen Rk.-Typ das NH_3 zu N_2 u. H_2 oxydiert wird. Die Deutung der Vorgänge erfolgt unter Zugrundelegung folgender Rk.-Gleichungen: Primär erfolgt Addition zu $x\,NH_3 \cdot y\,J$, sekundär erfolgt unter dem Einfluß von CCl_4 eine intramolekulare Umsetzung, unter Aufspaltung von J_2 in J^+ u. J^-, zu NH_2J u. NH_4J u. anschließend Oxydation von NH_3 zu NH, das in N_2 u. H_2 zerfällt: 1. $x\,NH_3 + y\,J = x\,NH_3\,y\,J$, 2. $2\,NH_3 \cdot 2\,J = NH_2J + NH_4J$, 3. $NH_2J + NH_3 = NH_4J + NH$ u. 4. $2\,NH = N_2 + H_2$. — Im Anhang zu dieser Arbeit wird dann noch der Verteilungskoeff. von NH_3 zwischen Tetrachlorkohlenstoff u. der Gasphase bei 15° bestimmt: $\alpha = NH_3$ (in der CCl_4-Phase)/NH_3 (in der Gasphase) $= 7{,}24 \pm 0{,}04$. Die Sättigungskonz. einer NH_3-Lsg. in CCl_4 bei einem Partialdruck des NH_3 von 760 mm Hg bei 15° berechnet sich hieraus zu 0,306 Mol/Liter. Aus der Konstanz der α-Werte bei verschiedenen Konzz. des NH_3 in der Gasphase folgt, daß NH_3 in beiden Phasen im gleichen Mol.-Zustand vorhanden ist, wie in dem Gaszustand, also auch im CCl_4 als einfache Molekel NH_3 gel. ist. (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 145—67. 7/2. 1936. Osnabrück.) E. Hoffmann.

Gregory P. Baxter und **Arthur H. Hale**, *Eine Revision des Atomgewichtes von Kohlenstoff.* Neuere Beststs. der DD. u. Kompressibilitäten gasförmiger KW-stoffe u. massenspektrograph. Atomgewichtsbeststs. von Aston machen ein um etwa 0,01 Einheit höheres Atomgewicht als 12,00 für C wahrscheinlich. Vff. führen eine gravimetr. Neubest. des Verhältnisses C : O durch Verbrennung von aromat. KW-stoffen von hohem Mol.-Gewicht aus, die stabil u. leicht zu reinigen sind. Eine gleichzeitige Best. des bei der Verbrennung gebildeten W. ergibt Unabhängigkeit von einer angenommenen Formel u. von etwaigen Verunreinigungen durch andere KW-stoffe. Vff. machen ausführliche Angaben über die Reinigung der KW-stoffe (Pyren, Chrysen, Triphenylbenzol, Anthracen), die bei den Verbrennungen benutzte App. u. Meßmethodik u. die angebrachten Korrekturen. Die Verbrennungen der letzten 3 KW-stoffe ergeben für das Atomgewicht von C den mittleren Wert 12,009, der in Übereinstimmung mit den Angaben von Aston ist, während aus den Beststs. an Pyren stets höhere Werte resultieren, da es anscheinend andere Elemente als C u. H als Verunreinigungen enthielt. Die Resultate werden als vorläufig betrachtet. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 510—15. März 1936. Cambridge, Mass., Harvard Univ., T. Jefferson Coolidge jr. Mem. Labor.) Banse.

N. S. Kurnakow und **W. G. Kusnetzow**, *Metastabile Hydrate des Magnesiumsulfates im System: Magnesiumchlorid-Magnesiumsulfat-Wasser.* Vff. untersuchen die Bldg. der $MgSO_4$-Hydrate im Dreistoffsystem: $MgSO_4$-$MgCl_2$-H_2O bei 25 u. 35° u. bei verschiedenen Mengen $MgCl_2$. Mit zunehmendem Geh. an $MgCl_2$ sowie bei steigender Temp. krystallisieren nacheinander $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ u. die metastabilen Hydrate mit 6, 5 u. 4 H_2O aus. Eine weitere Dehydrierung erfolgt ohne Temp.-Erhöhung sogar dann nicht, wenn die Lsg. mit *Kieserit* ($MgSO_4 \cdot H_2O$) geimpft wird. Bei solcher Impfung verhalten sich die Hydrate mit 6, 5 u. 4 H_2O wie stabile Verbb. Die Lagen der Umwandlungspunkte einzelner Verbb. werden etwas abweichend von den Angaben anderer Autoren gefunden, was auf ungenügende Unterss. der festen Phasen nach längerer Vers.-Dauer bei den älteren Arbeiten zurückgeführt wird. Es werden die Krystallformen der einzelnen Hydrate beschrieben. Auf Grund ihrer Unterss. empfehlen Vff., den natürlichen Solen, zwecks wirtschaftlicher Gewinnung von Magnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ hinzuzufügen. Beim Erwärmen auf 50° u. starkem Rühren kann so der Geh. an $MgSO_4$ im Sol, ohne größeren Brennstoffverbrauch zur Eindampfung, auf ca. 2,5% erniedrigt werden. (Ann. Inst. Analyse physic.-chim. [russ.: Iswestija Instituta fisiko-chimitscheskogo Analisa] **7**. 181—210. 1935. U. d. S. S. R., Akad. d. Wissensch., Lab. f. allgem. Chemie.) Gerassimoff.

F. Halla, *Notiz über das Doppelsalz $K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$.* Vf. hat untersucht, wie weit die beiden von v. Knorre (vgl. C. **1903**. I. 914) angegebenen Darst.-Verff. für das Doppelsalz $K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ tatsächlich zu dem gewünschten Salz führen, von welchen Bedingungen dies evtl. abhängig ist u. wie groß die Löslichkeit des reinen Doppelsalzes in Lsgg. hoher Ionenstärke ist. — Darst.: 40 g Pottasche in 160 ccm H_2O läßt man unter starkem Rühren in eine 10%ig. Lsg. von $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ einfließen. Es fällt zunächst $MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$ aus, von dem abfiltriert wird. Bei längerem Stehen scheiden sich dann aus dem Filtrat die Krystalle des Doppelsalzes aus. Eine zweite Menge kann erhalten werden, wenn nunmehr wieder abfiltriert wird u. die Lsgg. noch 2-mal mit je 13 ccm $MgCl_2$-Lsg. behandelt wird (Animpfen). Die Krystalle sind von vorzüglicher Reinheit. — Wird dagegen, ebenfalls nach v. Knorre, zu einer Lsg. von 20 g Pottasche in 80 ccm H_2O 25 ccm der 10%ig. $MgCl_2$-Lsg. fließen lassen, so ist das Ergebnis nicht sehr befriedigend. Es fällt neben dem Doppelsalz das Carbonat mit aus, wenn die Fällung nicht sehr langsam ausgeführt wird, in letzterem Falle tritt aber leicht weitgehende Übersättigung der Lsg. an dem Doppelsalz ein. — Das Doppelsalz ist sehr leicht hydrolysierbar. Die Löslichkeitsverss. werden daher in KCl-Lsgg. ausgeführt. Der Temp.-Koeff. der Löslichkeit beträgt: $\Delta \ln m_1/\Delta t = 1{,}17\%$. Die Extrapolation der Löslichkeitswerte in verschieden konz. KCl-Lsgg. auf die Löslichkeit in W. ergab nach Vf. den Wert 0,0602 bei 17°. (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 139—40. 7/2. 1936. Wien, Techn. Hochschule, Institut für physikal. Chemie.) E. Hoffmann.

D. H. West und **B. S. Hopkins**, *Beobachtungen über seltene Erden. 45. Herstellung von Amalgamen der seltenen Erden durch Austausch.* (44. vgl. C. **1935**. II. 2034.) Es wurden die Amalgame von Didym, Yttrium, Cer u. Neodym durch Einw. der wasserfreien alkoh. Lsg. der Chloride auf Na-Amalgam hergestellt. Die besten Ergebnisse wurden mit einem 2—2,5%ig. Na-Amalgam u. einer gesätt. Lsg. der Chloride in 3- bis 4-fachem Überschuß erhalten. Die Dauer der Einw. war etwa 1 Stde. Die erhaltenen Amalgame enthielten 2—3% seltene Erden u. 0,1—0,5% Na. Die Methode hat der Darst. der Amalgame der seltenen Erden auf elektrolyt. Wege gegenüber den Vorteil eines sehr viel geringeren Zeitbedarfes. Die Metalle der Cer-Gruppe konnten durch Erhitzen der Amalgame im Vakuum in einem Al_2O_3-Tiegel, der mit Oxyden der seltenen Erden überzogen war, erhalten werden. Mit Y gelang dies nicht. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 2185—86. Nov. 1935. Urbana, Illinois, Univ., Chem. Lab.) Juza.

C. R. Naeser und **B. S. Hopkins**, *Beobachtungen über seltene Erden. 46. Das Atomgewicht von Gadolinium.* (45. vgl. vorst. Ref.) Vff. bestimmen aus dem Verhältnis $GdCl_3$: AgCl das At.-Gew. des Gd zu 156,85 ± 0,011; dieser Wert ist um 0,45 niedriger als der angenommene, jedoch in Übereinstimmung mit dem von Aston bestimmten (156,9 ± 0,2). Gd wurde aus Gadolinit bzw. Monazitsand aufgearbeitet; $GdCl_3$ wurde durch langsames Erhitzen im HCl-N_2-Strom entwässert u. im HCl-Strom geschmolzen. Die D. des $GdCl_3$ wurde in Übereinstimmung mit Literaturwerten zu 4,52 gefunden. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 2183—84. Nov. 1935. Urbana, Illinois, Univ., Chem. Lab.). Juza.

H. B. Dunnicliff, **G. S. Kotwani** und **M. A. Hamid**, *Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chromate. Kaliumdichromat.* (Vgl. C. **1935**. II. 3895.) Es wird H_2S in 5%ig. Lsgg. von $K_2Cr_2O_7$ bei Zimmertemp. eingeleitet: Die Lsg. wird dunkel, dann scheidet sich ein brauner Nd. ab, der später grün wird. Diesen Nd. untersuchen die Vff. u. stellen fest, daß er aus Chromdioxyd u. -hydroxyd, Chromthiosulfat, -tetrathionat u. freiem S besteht. Das Filtrat enthält Kalium-Dichromat, Thiosulfat u. Tetrathionat. Wenn die Vff. noch länger H_2S einleiten, bekommt der Nd. eine andere Zus., die angegeben wird. In einer Nachschrift wird berichtet, daß der Rk.-Verlauf bei höheren Tempp. ein anderer ist. (J. physic. Chem. **33**. 1217—29. Dez. 1935. Lahore, India, Chem. Lab., Government College, Punjab Univ.) Juza.

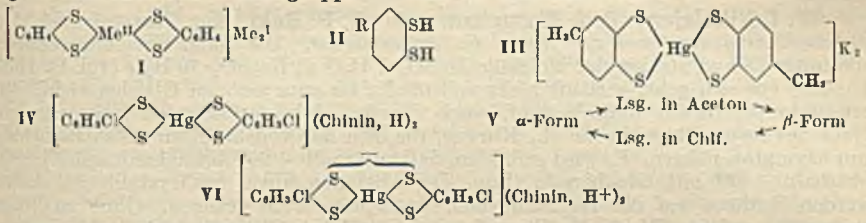
A. H. Nielsen, *Über zwei Doppelsalze des Ferrifluorids.* (Vgl. C. **1935**. II. 3367.) Das Doppelfluorid des Sr u. Fe: Man setzt fein pulverisiertes $SrCO_3$ einem in verd. HF aufgel. Überschuß von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ zu u. kocht die Mischung einige Zeit. Es entsteht ein weißer, nicht gelatinöser Nd., der nach Abkühlung ziemlich leicht filtriert u. mit k. W. ausgewaschen werden kann. Zerfällt bei Behandeln mit w. W. Gut ausgewaschen, kann das Salz bei 105° unzers. getrocknet werden. Es stellt ein rein weißes, mikrokrystallines, in k. W. wl., komplexes Salz der Zus. $Sr_3Fe_2F_{12} \cdot 2\,H_2O$ dar. Unl. oder wl. in folgenden verd. k. Säuren: HF, HNO_3, H_3PO_4, CH_3COOH, dagegen l. in folgenden verd. h. Säuren: HNO_3, HCl, $C_2O_4H_2$. Wl. in w. NH_4Cl-Lsg., dagegen sll. in w. $AlCl_3$-Lsg. U. Mk. besteht der Nd. aus orthorhomb. Krystallen von tafeligem

Habitus, deren Größe um 20,6·2 μ liegt. Die opt. Achsenebene liegt in der Längsrichtung des Krystalls u. senkrecht zur breitesten Fläche. In der Längsrichtung ist sie opt. negativ. Brechungsindices nach der Immersionsmethode: $\alpha = 1,473 \pm 0,002$, $\beta = 1,480 \pm 0,002$, $\gamma = 1,482 \pm 0,002$. D. 3,71. Der Krystall ist opt. postitiv. — Doppelfluorid des Ba u. Fe: Darst. in analoger Weise wie das Sr-Fe-Salz. Es wird feinpulverisiertes $BaCO_3$ verwandt. Der erhaltene Nd. neigt nicht zum Zerfallen. Zus. des Salzes: $BaFeF_5 \cdot H_2O$. Voluminös, mikrokrystallin. — Löslichkeitseigg. gleich denen des Sr-Salzes. — Besteht opt. ebenfalls aus orthorhomb., tafeligen Krystallen, Größe um 25·15·1 μ. Häufig zu Sphärolithen angeordnet. Opt. Achse liegt quer zur Längsrichtung der Krystalle u. die spitzeste Bisektrix ist mit der breitesten Fläche parallel. Opt. Charakter des Krystalls ist positiv. Brechungsindices: $\alpha = 1,502 \pm 0,002$, $\beta = 1,503 \pm 0,002$, $\gamma = 1,513 \pm 0,002$. D. 3,94. (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 222—24. 7/2. 1936. Kopenhagen, Oresunds Chemiske Fabriker.) E. Hoffmann.

J. Arvid Hedvall und **A. Eldh**, *Die Reaktivität des roten bzw. gelben Bleioxyds mit Kieseldioxyd.* Vff. berichten über zwei Reihen von Verss., die sie 1. an Gemischen von rotem, d. h. unter 488,5° stabilem PbO (hergestellt nach Cohen u. Addink, vgl. C. **1934**. II. 895) u. SiO_2 (Quarzpulver), Mischungsverhältnis 1 : 1 Mol, 2. an Gemischen von gelbem, d. h. über 488,5° stabilem PbO (hergestellt durch 1-std. Erhitzen des roten Präparates auf 650°) u. SiO_2 (Quarz), Mischungsverhältnis ebenfalls 1 : 1 ausgeführt haben. Die Gemische werden jeweils 60 Min. auf verschieden hohe Tempp. erhitzt u. die reagierten Mengen analyt. bestimmt. — Ergebnis: Die Gleichgewichtstemp. der Umwandlung macht sich in den Temp.-Umsetzungskurven bei 488,5° gar nicht bemerkbar, was Vff auf den viel zu langsamen Umwandlungsverlauf gegenüber der gesamten Vers.-Dauer zurückführen. Die umgesetzte Menge zeigt in beiden Vers.-Reihen erst dann eine besonders starke Zunahme, wenn auch die Umwandlungsgeschwindigkeit der beiden PbO-Modifikationen ineinander lebhafter geworden ist u. damit in der 1-std. Vers.-Dauer zur Auswrkg. kommen kann. Dies ist sowohl im Falle des roten, als des gelben PbO erst bei u. oberhalb 600° der Fall. Eutekt. Schmelzen kommen bei diesen Tempp. noch nicht für die Rk.-Beschleunigung in Frage. Erst bei 690° liegt nach Hilpert u. Nacken (vgl. C. **1910**. II. 1440) der tiefste eutekt. Punkt. Die Rk.-Ausbeuten mit gelbem u. rotem PbO sind bei den untersuchten Tempp. ungefähr gleich u. zeigen keinen Einfluß von den entsprechenden Stabilitätsgebieten. Als Ursache dieser Erscheinung führen Vff. an, daß das gelbe PbO auch durch den geringen Druck bei vorsichtigster Mischung stellenweise in stabiles, rotes PbO umgewandelt wird, daß dieser Übergang ferner durch das Erhitzen noch beschleunigt wird u. daß deshalb bei den Verss. trotz des verschiedenen Aussehens zum beträchtlichen Teil Rk.-Gemische gleicher Art verwendet worden sind. (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 192—96. 7/2. 1936. Gotenburg [Göteborg]. Chalmers Techn. Hochschule. Chem. Lab. III.) E. Hoffmann.

William H. Mills und **Robert E. D. Clark**, *Stereochemie einiger neuer komplexer Thiosalze des Quecksilbers, Cadmiums und Zinks.* Vff. unternahmen die Darst. spirocycl. Metallverbb. von *Benzol-1,2-dithiolen* vom Typus I, um an geeignet substituierten Verbb. die Stereochemie koordinativ vierwertiger Metalle (wie Hg u. Zn) zu untersuchen. Nach den Vorschriften von Pollak (C. **1914**. I. 659) u. Hartley u. Smiles (C. **1926**. II. 2177) für o-Dithiobenzol wurde *Toluol-3,4-dithiol* (II, R = CH_3) u. *1-Chlorbenzol-3,4-dithiol* (II, R = Cl) dargestellt durch Red. der Chloride der entsprechenden o-Disulfonsäuren. Durch Erhitzen einer alkoh. Lsg. des Monokaliumsalzes von II (R = CH_3) mit HgO wurde das krystalline K-Salz III erhalten; analog die Darst. der Zn- u. Cd-Komplexe mit ZnO u. $Cd(OH)_2$. Von Interesse war das Verh. des Chininsalzes IV mit bezug auf die opt. Auflösung unter einigen dargestellten komplexen krystallinen Alkaloidsalzen. IV existiert in 2 verschiedenen, nach dem Schema V ineinander überführbaren Formen. Die α-Form ist in Aceton ll., wl. in Chlf.; die β-Form verhält sich entgegengesetzt. Die Zn- u. Cd-Verbb. verhalten sich analog; beide Formen enthalten leicht gebundenes Lösungsm. Die α-Formen sind ferner in Methyläthylketon l., die β-Formen in CH_2Cl_2; letztere werden in der Wärme in die α-Formen umgewandelt. Erklärungsverss.: Bei tetraedr. Anordnung der 4 S-Atome des komplexen Anions um das zentrale Metallatom muß dasselbe dissymm. sein u. in enantiomorphen d- u. l-Formen existieren. Von den dann möglichen diastereomeren Chininsalzen (l-, l- u. l-,d-Verb.) sind die Löslichkeiten in Chlf. u. Aceton sehr verschieden u. das Anion wird schnell racemisiert. In einer beschriebenen Apparatur sollte die stattfindende Mutarotation bei Tempp. bis —35° beim Lösen der Salze beobachtet werden. Es wurde

keine Mutarotation festgestellt. Die Annahme strukturell bedingter Isomerie — intermol. Dissoziation des spirocycl. Anions in die Form VI mit koordinativ 3-wertigem Hg u. einer ionisierten Thiolgruppe — wird als unwahrscheinlich betrachtet.



Experimenteller Teil. *Toluol-3,4-disulfonylchlorid*, ($C_7H_6S_2O_4Cl_2$), F. aus PAe., 109°. II (R = CH_3)($C_7H_8S_2$) daraus durch Red. mit Sn in HCl-saurer Lsg. Kp.$_{8,1}$ 185 bis 187°; Kp.$_{41}$ 174°, F. 35°, Ausbeute 79%. — *1-Chlorbenzol-3,4-disulfonylchlorid*, ($C_6H_3O_4Cl_3S_2$), aus p-Chloranilinsulfonsäure. Aus PAe. (100—120°) Krystalle vom F. 82—83°. Daraus II (R = Cl)($C_6H_5ClS_2$) durch analoge Red. Kp.$_{32,5}$ 165°, F. 31°. Das als Nebenprod. erhaltene rote Sn-Salz wurde mit sd. HCl zerlegt. — Dikaliumsalz des *Bis-(toluol-3,4-dithiol)·Hg* (III), $C_{14}H_{12}S_4K_2Hg \cdot C_2H_6O$, durch Zugabe von II (R = CH_3) u. gelbem HgO zu einer Lsg. von K in absol. A. u. Sieden unter Rückfluß. Gesamtausbeute 72%. Frei von A. — $C_{14}H_{12}S_4K_2Hg$ — durch 1—2-std. Erwärmen auf 100 bis 110° oder längeres Stehen im Exsiccator als gelbes Pulver, ll. in W. u. A. — Dargestellt wurden die Alkaloidsalze durch Umsetzung der Dikaliumsalze mit den Hydrochloriden oder Sulfaten der nachstehenden in A. gel. Basen bzw. direkt aus 1 Mol. HgO mit je 2 Moll. einer Lsg. der Base u. des Thiols in Chlf.: Brucin, Chinin, Cinchonin, Morphin, nor-d-ψ-Ephedrin, Methylstrichnidin, Methylbrucidin u. Bromstrychnin. Nur das Hg-Salz der letzteren krystallisierte gut; ferner wurden sehr gut krystallisierende, aber swl. komplexe Zn- u. Cd-Salze des Chinins erhalten. — *Dichininodihydrobis-(1-Chlorbenzol-3,4-dithiol)·Hg* (IV), $C_{12}H_8Cl_2S_4Hg \cdot 2\,C_{20}H_{24}O_2N_2$, nicht länger als 15 Minuten zur Entfernung des Chlf. getrocknet. F. der β-Form 138°. α-Form: F. 142°, gibt durch Lösen in Aceton sofort 90% der β-Form. Spezif. Drehungen: α-Form (in Aceton; $c = 0{,}93$; $l = 2$), $\alpha_{5461}{}^{15} = -3{,}38°$, daraus $[\alpha]_{5461}{}^{15} = -182°$; β-Form (in Chlf.; $c = 0{,}502$; $l = 2$), $\alpha_{5461}{}^{17} = -2{,}41°$, daraus $[\alpha]_{5461}{}^{17} = -240°$. Zum Vergleich der Drehungen der beiden Formen wurde die α-Form in Aceton gel. u. das gleiche Vol. Chlf. zugefügt, analog wurde die β-Form in Chlf. mit Aceton verd. Für $c = 1$ wurde gefunden: α-Form, $[\alpha]_{5461}{}^{20} = -191°$; β-Form, $[\alpha]_{5461}{}^{20} = -188°$, somit übereinstimmende Werte, Differenz experimentell bedingt. — *Dichininodihydrobis-(1-chlorbenzol-3,4-dithiol)·Cd*, $C_{12}H_8Cl_2S_4Cd \cdot 2\,C_{20}H_{24}O_2N_2$; F. der β-Form: 157°. — *Dichininodihydrobis-(toluol-3,4-dithiol)·Zn*, $C_{12}H_8Cl_2S_4Zn \cdot 2\,C_{20}H_{24}O_2N_2$; F. der α-Form: 155° (frei von Krystallchlf.), der β-Form 145° (sinterte ab 128°). Wegen der Einzelheiten der Darstst. u. Umwandlungen der Komplexsalze muß auf das Original verwiesen werden. (J. chem. Soc. London **1936**. 175—81. Febr. Cambridge, Univ.) G. P. Wolf.

G. P. **Lutschinsky**, *Über die Chlorsulfonatchloride des Titans.* (Unter Mitwirkung von A. I. **Lichatschewa**.) Monochlorsulfonattrichlorid $Cl_3Ti(OSO_2)$: aus Chlorsulfonsäure u. $TiCl_4$. Titandichlorsulfonatdichlorid, $Cl_2Ti(SO_3Cl)_2$: entweder unmittelbar aus $TiCl_4$ u. geringem Überschuß von SO_3, oder besser in Lösungsm. Sulfurylchlorid oder Chlf. Die gelben Krystalle rauchen an feuchter Luft, u. nehmen weiße Farbe an. $D.^{20}$ 2,012. Zerstört organ. Stoffe. Restlos sublimierbar zu $TiCl_4$ u. SO_3, mit W. unter Zischen klare Lsg. Die Hydrolysenendprodd. sind $Ti(SO_4)_2$ u. HCl. Bei großem SO_3-Überschuß entsteht nach den Analysenergebnissen neben $Cl_2Ti(SO_3Cl)_2$ auch $ClTi(SO_3Cl)_3$. Aus SO_2Cl_2 u. TiO_2 entsteht bei 300° $TiCl_4$ u. ein gelber Belag (13,6% Ti, 39,1% Cl). Bei 400° bildet sich nur $TiCl_4$ u. SO_3. (Z. anorg. allg. Chem. **226**. 333—37. 17/3. 1936. Moskau, Univ.) Nakamura.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Walther Fischer, *Ist die Kennzeichnung gefärbter oder gebeizter Achate erwünscht oder nicht?* Kritik an den Ausführungen von Brauns (C. **1936**. I. 3477) über die handelsüblichen Bezeichnungen von Schmucksteinen. Auch die gefärbten u. gebeizten, also künstlich verbesserten Achate u. Topase sollten im Gegensatz zu den natürlich

gefärbten deutschen Achaten von Freiberg u. den natürlich gefärbten Topasen von Schneckenstein gekennzeichnet werden. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. **1936.** 80—82.) ENSZLIN.

W. I. Nikolajew, D. I. Kusnetzow und **G. B. Boki**, *Zur Kenntnis der Entstehungsbedingungen und der Natur des Astrachanites.* Die Bldg. des Astrachanites, die unter Dehydratation der Moleküle $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ u. $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ (vgl. C. **1933.** I. 3409) vor sich geht, verläuft nicht vollständig bis zum stabilen Gleichgewicht. Vff. ermitteln für diesen Bldg.-Verlauf, sowie für den dabei erfolgenden Übergang von NaCl aus fester Phase in die fl., Kurven, die sich der vollständigen Astrachanitbldg. nur asymptot. nähern. Es wird gefunden, daß unterhalb +25° Astrachanit mit *Epsomit*, oberhalb +25° mit Glaubersalz (bzw. Tenardit) zusammen auskrystallisiert, daraus werden Schlüsse auf die vorkommenden Astrachanitarten gezogen. Ohne zu untersuchen, in welcher Weise die Einstellung des stabilen Gleichgewichtes des Systems

$$Na_2Cl_2 + MgSO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + MgCl_2$$

die zur Astrachanitbldg. führt, erfolgt, stellen Vff. an einer der Gleichgewichtszus. nahekommenden Lsg. während 16 Tagen Analysen u. D.-Messungen an u. erhalten eine eigenartige Kurve. Es zeigt sich u. a., daß die Astrachanitbldg. bei höherer Temp. bei niedriger $MgCl_2$-Konz. oder bei niedriger Temp. u. höherer $MgCl_2$-Konz. erfolgt. Künstliche u. natürliche Astrachanitkrystalle werden krystallograph. untersucht, u. es werden einige neue Krystallformen gefunden. (Ann. Inst. Analyse physic.-chim., Leningrad [russ.: Iswestija Instituta fisiko-chimitscheskogo Analisa] **7.** 159—71. 1935. U. d. S. S. R., Akad. d. Wissensch., Inst. f. phys.-chem. Analyse.) GERASSIMOFF.

Hugo Strunz, *Datolith und Herderit. Ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorphie zwischen Silicaten und Phosphaten.* Die Kanten des Elementarkörpers von *Herderit* wurden aus Schwenkspektrogrammen bestimmt: $a = 4{,}80$, $b = 7{,}68$, $c = 9{,}80$ Å; $\beta = 90^0\,6'$ (goniometr.). Das daraus abgeleitete Achsenverhältnis stimmt mit dem von Datolith überein. Raumgruppe C_{2h}^5. Die Zugehörigkeit zur prismat. Klasse wurde durch Prüfung auf Piezoelektrizität bestätigt. 4 Moll. $Ca(F, OH)BePO_4$ im Elementarkörper. — Die Gitterkonstanten des Herderits haben so große Ähnlichkeit mit denen von *Datolith* (vgl. GOSZNER u. MUSZGNUG, C. **1929.** II. 544), daß man die beiden Mineralien als isomorph bezeichnen darf. Durch Vergleich mit Danburit u. Hambergit wird ein Strukturvorschlag für Herderit erhalten, aber einstweilen noch nicht röntgenograph. nachgeprüft. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **93.** 146—50. Jan. 1936. München, z. Zt. Zürich.) SKALIKS.

Ljudevit Barić, *Disthen (Cyanit) von Prilepec im Selečkagebirge.* Eingehende mineralog., krystallograph., opt. u. chem. Unters. mit Literaturverzeichnis. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **93.** 57—92. Jan. 1936. Agram [Zagreb], Mineralog.-petrograph. Museum.) SKALIKS.

A. Brammall und **S. Bracewell**, *Veränderlichkeit der Granate in Graniten.* Eine Reihe von Granaten des Dartmoor-Granits (vgl. C. **1930.** II. 1966) wurde auf ihren Geh. an MnO untersucht. Die Gehh. der Granate ein u. desselben Granits schwanken zwischen 3,37 u. 22,00% MnO. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **24.** 254—56. März 1936.) ENSZLIN.

A. Brammall und **B. Rama Rao**, *Die verschiedene Zusammensetzung des Cordierits in den Dartmoor-Graniten.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Geh. an FeO im Cordierit aus dem Granit schwankt zwischen 4,00 u. 9,10%, der an MgO zwischen 2,07 u. 9,3%. Das Atomverhältnis Fe : Mg zeigt diese Schwankungen in der Zus. noch ausgeprägter. Es beträgt 0,37—1,51. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **24.** 257—59. März 1936.) ENSZL.

A. Brammall und **D. L. Dowie**, *Die Verteilung von Gold und Silber in den krystallinen Gesteinen der Malvern Hills.* (Vgl. vorst. Ref.) In den basischeren Ergußgesteinen, wie Pyroxeniten, Hornblenditen usw. sind die Au- u. Ag-Gehh. niedrig. Sie betragen etwa 64 mg Au/t u. 1,5 g Ag/t. Ebenso niedrig sind die Gehh. in den grauen Graniten u. Gneißen, den granitoiden krystallinen Schiefern u. Paragneißen, den Amphiboliten, Hornblende, Schiefern u. ihren biotit. Abarten, sowie den Mineralien Hornblende, bas. Glimmer, Muskovit, Epidot, Quarz u. bas. Plagioklas. Höhere Werte wurden in den roten Graniten u. ihren Pegmatiten, sowie all den Gesteinen, welche mit dem roten Granit zusammenhängen, gefunden. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **24.** 260—64. März 1936.) ENSZLIN.

Max H. Hey, *Untersuchungen über die Zeolithe.* IX. *Skolezit und Metaskolezit.* (Mit röntgenograph. Messungen von **F. A. Bannister**.) (VIII. vgl. C. **1935**. II. 3219.) Zwei neue Analysen zusammen mit den opt. Daten bestätigen die Annahme von WYART (C. **1934**. I. 681), wonach die Formel des Skolezits für die Einheitszelle $Ca_3Al_{16}Si_{24}O_{80} \cdot 24\,H_2O$ ist. Die Grenze des natürlichen Ersatzes von Ca durch Na_2 scheint bei 1 Atom Na u. die von Ca durch K_2 bei 0,1 Atom K pro Einheitszelle zu liegen. Die Raumzelle hat die Daten $a = 18{,}48$ Å, $b = 18{,}95$ Å, $c = 6{,}54$ Å u. $\beta = 89^0\,21'$. Skolezit gehört der Raumgruppe S^4 an. Die Lichtbrechung wurde an einem der neu untersuchten Skolezite für verschiedene Wellenlängen bestimmt. Basenaustauschverss. ergaben die Austauschbarkeit von Ca durch Na, K, Li, NH_4, Ag u. Tl. Die erhaltenen Prodd. wurden opt. untersucht, wobei sich ergab, daß in mehreren Fällen Natrolithe entstanden waren. Natrolith u. Skolezit haben danach gleiche Struktur. Dampfdruckunterss. ergaben einen von der Temp. abhängigen Übergang in Metaskolezit, welcher schon vor Erreichung der allgemein für Metaskolezit angenommenen Formel $CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 2\,H_2O$ eintritt. Im Skolezit sind 2 Gruppen W. vorhanden, u. zwar eine leichter flüchtige von 16 Mol H_2O u. eine schwerer flüchtige von 8 Mol H_2O, während in der Elementarzelle des Metaskolezits 8 Mol H_2O leichter flüchtig sind als die anderen 8 Mol H_2O. Wasserfreier Metaskolezit bildet keine 3. Krystallphase. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **24**. 227—53. März 1936.) ENSZLIN.

Michel Wolarowitsch, *Über die Viscosität geschmolzener Gesteine.* Die Viscosität eines Basalts, Teschenits, Andesits, Olivinbasalts, Diabases, Obsidians u. eines CaO-Na_2O-Glases wurde bei 1100—1400° bestimmt. Daten u. Analysen der Gesteine vgl. Original. Die Viscosität zeigt deutlich eine Abhängigkeit vom SiO_2-Geh. der Gesteine, u. zwar nimmt sie mit dem SiO_2-Geh. stark zu. Der Teschenit zeigt eine erhöhte Viscosität wahrscheinlich infolge seines hohen Geh. an $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Die Viscosität des CaO-Na_2O-Glases ist trotz des hohen Geh. an SiO_2 niedrig, was auf den hohen Geh. an Na_2O (15,8%) zurückzuführen ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**. 78—80. 6/1. 1936.) ENSZLIN.

Julian J. Petty, *Der Ursprung und das Vorkommen der Fulgurite in der atlantischen Küstenebene.* Beschreibung von über 100 Fulguriten aus den cretaceischen Sanden von Nord- u. Südcarolina. Die Bldg. der Fulgurite wurde durch den reinen Quarzsand u. durch den raschen W.-Abfluß in demselben, wodurch die Sandoberfläche, welche als Dielektrikum wirkt, immer trocken gehalten wird, befördert. Die Größe der Röhren hängt von der Stärke der Entladung u. von der Dicke der Sandschicht ab. Beschreibung von künstlichen Fulguriten. (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] **31**. 188—201. März 1936.) ENSZLIN.

L. M. Kurbatov, *Radioaktivität der Eisen-Manganformationen in den Meeren und Seen von U. S. S. R.* Die Radioaktivität dieser Sedimente schwankt zwischen $1{,}2 \times 10^{-10}$ (Kasp. Meer) u. $31{,}8 \times 10^{-10}$ % (Schwarzes Meer) im Mittel $10{,}9 \times 10^{-10}$ % Ra. Sie ist im Vergleich mit den ozean. Ablagerungen gleicher Art (47,6 bis $146{,}6 \times 10^{-10}$ % Ra) verhältnismäßig niedrig. Der Geh. an Th ist sehr niedrig. (Nature, London **136**. 871. 1935.) ENSZLIN.

F. Wernicke und **E. O. Teuscher**, *Die neue vogtländische Wolframitlagerstätte von Pechtelsgrün bei Lengenfeld.* Beschreibung der Lage, der tekton. Verhältnisse u. der Form der Lagerstätte. Die Quarzwolframitpegmatite stehen im Zusammenhang mit dem Kirchberger Granit. Vergleich u. Beziehungen mit den übrigen Vogtländer Wolframerzlagerstätten. Als besonderes Merkmal ist hervorzuheben, daß in der Lagerstätte Turmalin vollkommen fehlt u. Topas nur untergeordnet auftritt, daß an ihrer Stelle aber Muskovit vorhanden ist. Das Vork. hat Aussicht auf erfolgreichen Abbau. (Z. dtsch. geol. Ges. **88**. 87—104. 7/3. 1936.) ENSZLIN.

H. Buttgenbach, *Die Meteorite.* Zusammenfassende Beschreibung. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **21**. 1119—37. 1935.) ENSZLIN.

H. H. Nininger, *Der Brunometeorit.* Der Eisenmeteorit hatte ein Gewicht von 13 kg. Er hatte nach F. G. HAWLEY die Zus. 93,30% Fe, 5,79% Ni, 0,29% Co, Spur Cu, 0,04% Cr, 0,20% P, 0,18% S u. 0,08% Si. Er ist bemerkenswert wegen seiner Form u. der Fließstrukturen. Die letzteren sind in 4 verschiedenen Typen auf den Flächen vorhanden, je nach der Orientierung zur Flugbahn. Der Meteorit gehört zu den Hexaedriten. (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] **31**. 209—22. März 1936.) ENSZLIN.

C. O. Hutton, *Der Morvenmeteorit, ein Aerolit von Süd-Canterbury, New Zealand.* Der Morven-Meteorit hatte ein Gewicht von 7100 g. Er hat die Zus. 36,16 SiO_2, 0,16 TiO_2, 3,65 Al_2O_3, 0,08 Cr_2O_3, 12,39 FeO, 0,58 NiO, kein CoO, 0,26 MnO, 22,99 MgO,

1,99 CaO, 0,90 Na_2O, 0,15 K_2O, 0,32 P_2O_5, 0,21 P, 16,35 Fe, 1,38 Ni, 0,11 Co, kein Cu, 2,11 S, Spur Pt, SO_3 u. V_2O_3, kein SrO u. Cl, 0,23 H_2O <105°. D. 3,54—3,62. Der Meteorit gehört zu dem Cronstadtyp. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **24**. 265—75. März 1936.) ENSZLIN.

Fr. Loewinson-Lessing, *Über die chemische Zusammensetzung der Tektite.* 50 Analysen von Tektiten mit etwa 80% SiO_2 werden umgerechnet, so daß das Verhältnis der Alkalien R_2O = 1 gesetzt wird. Rechnet man danach die Erdalkalien RO, so ist das Verhältnis R_2O : RO immer kleiner als 1, mit Ausnahme von 3 Analysen. Al_2O_3 fehlt in den Tektiten sehr häufig, oder ist nur sehr wenig vorhanden. Es gibt keine ird. Gesteine, welche eine ähnliche Zus. wie die Tektite aufweisen. Vf. glaubt danach die Theorie von LACROIX bestätigen zu können, wonach die Tektite sich durch Oxydation aus Leichtmetallverbb. beim Durchgang durch den Himmelsraum u. die Atmosphäre gebildet haben. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] **1935**. III. 181 bis 185.) ENSZLIN.

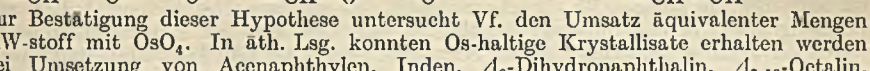
Earl Ingerson, *Gefügeanalyse eines grob krystallinen polymetamorphen Tektonits.* (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] **31**. 161—87. März 1936.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

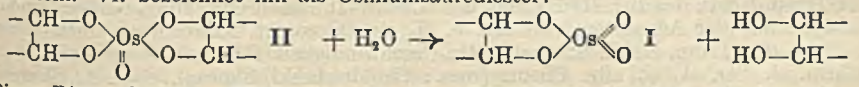
D_1: Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Riki Horiuchi, *Über die induzierte Reaktion.* Auf Grund der vom Vf. gefundenen induzierten Rkk. (vgl. J. chem. Soc. Japan **45** [1924]. 209. **47** [1926]. 357. 368. 417. **48** [1927]. 171), kommt Vf. zu folgender Erklärung der induzierten Rk.: Werden 2 homologe Verbb. oder Verbb. ähnlicher Struktur vermischt, so katalysieren sie sich gegenseitig u. es finden immer ähnliche Rkk. statt. Reagiert eine der beiden Verbb. mit einer 3. Verb., so wirken sie gegenseitig als Induktor u. Acceptor, wodurch die Rk. weiterhin beschleunigt u. Induktion hervorgerufen wird. Bei diesen induzierten Rkk. ist also Grundbedingung, daß Induktor u. Acceptor in chem. Struktur u. Eigg. ähnlich sind. So ist z. B. die l. c. beschriebene Isomerisation von Eugenol eine induzierte Rk., bei der KOH u. NaOH gegenseitig als Induktor u. Acceptor wirken, doch kann diese induzierte Rk. beschrieben werden als eine katalyt. Wrkg. mit NaOH als Katalysator u. KOH als Promotor. Von diesem Gesichtspunkt aus hat Vf. einige Rkk. untersucht, die früher als reine Promotorrkk. aufgefaßt wurden, nämlich 1. die NH_3-Synthese, bei der die katalyt. Aktivität von Fe gesteigert wird, wenn Mo, W, U etc. als Promotor verwendet werden; 2. die Bldg. von H_2 aus W.-Gas mit Fe-Katalysator, wobei die Bildungsgeschwindigkeit größer sein soll, wenn Oxyde von Ni, Cr etc. als Promotor verwendet werden; 3. die Herst. von Anilinschwarz aus Anilin, bei der p-Diamin oder p-Aminophenol mit V-Salzen als Katalysator verwendet wird. In den beiden ersten Fällen ergibt sich die Ähnlichkeit in den Eigg. zwischen Katalysator u. Promotor aus dem period. System. Im letzten Falle besitzt der Promotor, obwohl keine Ähnlichkeit mit dem Katalysator, ähnliche Eigg. wie Anilin. Vom Standpunkt des Vf. aus können diese Promotorrkk. daher auch als induzierte Rkk. beschrieben werden. Die l. c. beschriebene induzierte Bldg. von Diphenyloxyd läßt sich auch auffassen als eine Rk. zwischen Na-Phenolat u. Brombenzol, die durch K-Phenolat katalysiert wird; d. h. diese induzierten Rkk. können als gewöhnliche katalyt. Wrkgg. aufgefaßt werden. Davon zu unterscheiden scheint sich die l. c. beschriebene Bldg. von Dicitronellalpinakon. In der Regel liefert Citronellal mit H_2SO_4 Isopulegol, während im Gemisch mit Citral die Bldg. von Isopulegol äußerst verzögert ist u. die Rk. zur Bldg. von Dicitronellalpinakon führt, das die Bldg. von Dicitralpinakon induziert. Wird diese induzierte Rk. als eine katalyt. Wrkg. des Citrals aufgefaßt, so wirkt Citral auf die Bldg. von Isopulegol als negativer Katalysator. Daraus geht hervor, daß diese induzierte Rk. nicht nur positive, sondern auch negative Katalyse einschließt, sowie ferner, daß viele Fälle von Katalyse (positiv u. negativ) u. Promotorwrkgg. als induzierte Rkk. beschrieben werden können. (Bull. chem. Soc. Japan **10**. 314—18. 1935. Kamata, Tokyo, Takasago Perfumery Comp., Ltd. [Orig.: engl.]) CORTE.

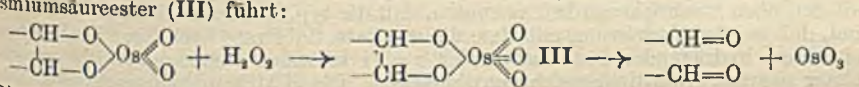
Rudolf Criegee, *Osmiumsäureester als Zwischenprodukte bei Oxydationen.* BÖESEKEN (C. **1922**. III. 46) nahm als Zwischenprod. bei der Permanganatoxydation von Olefinen ein Mn-haltiges Ringsystem an, aus dem durch Hydrolyse jeweils ein cis-Diol resultierte. Einen genau gleichen Verlauf vermutete BÖESEKEN für die OsO_4-Oxydation von Olefinen:



Zur Bestätigung dieser Hypothese untersucht Vf. den Umsatz äquivalenter Mengen KW-stoff mit OsO_4. In äth. Lsg. konnten Os-haltige Krystallisate erhalten werden bei Umsetzung von Acenaphthylen, Inden, Δ_2-Dihydronaphthalin, $\Delta_{9,10}$-Octalin, Stilben, Anethol, Crotonsäure mit OsO_4. Der Os-Geh. der Krystallisate entspricht einer Verb. 1 Olefin + 1 OsO_4. Die meisten weiteren Unterss. wurden am Addukt aus Acenaphthylen gemacht. Es ist nur aus k. Pyridin umkrystallisierbar u. nimmt dabei 2 Moll. Pyridin auf. Durch längeres Kochen des Acenaphthylenadduktes mit alkoh. HCl u. Fällen mit W. konnte cis-Acenaphthendiol isoliert werden, wodurch der Konst.-Beweis für dieses Addukt im Sinne des hypothet. cycl. Zwischenprod. I, Osmiumsäuremonoester, erbracht ist. Beim Behandeln der obigen Pyridinverb. mit k. Eg. krystallisiert nicht das pyridinfreie Acenaphthylen-OsO_4-Addukt aus, sondern eine auch auf anderen Wegen erhaltbare grüne Verb. (II), deren Os-Geh. anzeigt, daß auf 1 Os 2 Acenaphthylenreste kommen. Dieser grüne Körper löst sich in Pyridin, u. beim Verdünnen mit W. fällt die oben angegebene Pyridinverb. aus, aus deren Mutterlauge die äquivalente Menge cis-Acenaphthendiol isoliert werden kann. Der grüne Körper muß demnach ein Ester der hypothet. Osmiumsäure H_4OsO_5 mit 2 Moll. Diol sein. Vf. bezeichnet ihn als Osmiumsäurediester:



Dieser Diester hat saure Eigg. u. ist aus seinen Alkalisalzen unverändert zurückgewinnbar. Der grüne Körper II bildet sich auch beim Umsatz von K-Osmiat mit 2 Moll. Diol. Solche Diester entstehen aus allen untersuchten aliphat. 1,2-Diolen u. aus den cycl. cis-Diolen, nicht aber aus den trans-Isomeren. Dieser Umsatz geht auch in verd. wss. Lsg. vor sich u. stellt ein neues Mittel zur Konfigurationsbest. cycl. Diole dar. Das Gleichgewicht Ester + W. $\rightleftharpoons$ Diol + Osmiumsäure liegt selbst in wss. Lsg. ganz auf der linken Seite. Durch oxydative Entfernung der Osmiumsäure mit wss. $NaClO_3$ oder reduktive Entfernung mittels wss.-alkoh. Lsg. von Na_2SO_3 läßt sich das Gleichgewicht nach rechts verschieben. So konnten cis-9,10-Dekalindiol sowie einige cis-Diole der Sterinreihe dargestellt werden. Weiter konnte Vf. zeigen, daß durch Oxydation von ungesätt. Verbb. mit äth. H_2O_2 bei Ggw. von OsO_4 nicht die Glykole, sondern die zugehörigen Ketone u. Aldehyde entstehen. Der Zerfall der Monoesterscheint dabei nicht ein spontaner zu sein, sondern ein oxydativer, der über einen Überosmiumsäureester (III) führt:



Diese Befunde erhellen ferner den Verlauf der Os-katalysierten Autoxydation von Olefinen. Zur Analyse der Os-Verbb. wurde nur der Os-Geh. jodometr. bestimmt. Die Osmiumsäureester zeigen meist keine genauen F.F., sondern nur Zers.-Punkte. — *Komplexes Natriumosmiumsulfit* $[Os(SO_3)_3]Na_4 + 6H_2O$: bei der reduktiven Hydrolyse der Osmiumsäureester. — *cis-Dekalin-9,10-diol* $C_{10}H_{18}O_2$: aus $\Delta_{9,10}$-Octalin u. OsO_4 u. reduktive Hydrolyse des entstehenden Adduktes. F. 89,5°. (Liebigs Ann. Chem. **522**. 75—96. 20/3. 1936.) Bredereck.

Max Gonze, *Über den Mechanismus der Oxydation von Hydrazokörpern durch Jod.* Vf. untersucht den Oxydationsvorgang von Hydrazokörpern durch Jod am Beispiel des *m,m'-Trifluorhydrazotoluols*. Die bei Zugrundelegung der bimolekularen Rk. Ar—NH—HN—Ar + J_2 = Ar—N=N—Ar + 2 HJ durch die Gleichung:

$$(1)\ (d\,x/dt) = K\,\Sigma\,J_2 \cdot C_{Hydr.}$$

gegebene Oxydationsgeschwindigkeit nimmt zwar proportional der Konz. des Hydrazokörpers zu, sinkt aber mit zunehmendem Geh. der alkoh.-wss. Lsg. an KJ, u. die Geschwindigkeitskonstante ändert sich mit der Jodkonz., u. zwar um so mehr, je höher die Konz. an J_2 u. je geringer sie an KJ ist. Da die Zugrundelegung einer trimolekularen Rk. aber noch schlechter übereinstimmende K-Werte liefert, wird eine durch fremde Faktoren beeinflußte bimolekulare Rk. angenommen. Vom p_H-Wert der Lsg. sind die Veränderungen von K nicht abhängig, dadurch wird ein Einfluß der aus J_2 u. H_2O sich bildenden HOJ ausgeschaltet. Die zur Konstanthaltung des p_H-Wertes zugesetzten Pufferisgg., Essigsäure-Natriumacetat u. HCl-Citrat, bewirken ein Anwachsen der

Rk.-Geschwindigkeit, das dem Einfluß der Acetat- bzw. Citrationen zugeschrieben wird. Die Ursache dieser Erscheinung ist noch ungeklärt. $NaNO_3$- oder KCl-Zusatz ist ohne Einfluß auf die Rk.-Geschwindigkeit. Es wird eine bei kleinen Jodidkonzz. befriedigende Übereinstimmung der theoret. mit den aus den Experimenten resultierenden Werten gefunden. (Bull. Soc. chim. Belgique **43**. 483—503; Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **20**. 789—808.) Ronge.

A. A. Altschudshan, A. A. Wwedenski, W. R. Sharkowa und **A. W. Frost**, *Untersuchung der Kinetik der katalytischen Hydrierung von Kohlenwasserstoffen. I. Die Kinetik der Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe am Palladiumkatalysator im Gebiet von 1—100 at Druck sowie Temperaturen von 140—330°.* In Ggw. der *α-Phase* Pd-Wasserstoff (vgl. Brüning u. Sieverts, C. **1933**. I. 3168; Hagen u. Sieverts, C. **1933**. II. 1849) werden *Bzl.* u. *Toluol* mit einer Geschwindigkeit hydriert, die unabhängig vom Partialdruck des H_2 ist. Bei Tempp. bis 200° hängt die Geschwindigkeit auch nicht vom Partialdruck des *Bzl.* ab, wohl ist das aber bei Tempp. über 240° der Fall, wo eine direkte Proportionalität besteht. *Bzl.* wird schneller als *Toluol* hydriert. Unter Wasserstoffdruck geht der Katalysator in die *β-Phase* über (240° u. 8 at); hierbei ist die Hydrierungsgeschwindigkeit direkt (umgekehrt) proportional dem Bzl.- (dem Wasserstoff-)Druck. In vom Gleichgewicht weit entfernten Gebieten übt *Cyclohexan* keinen Einfluß auf die Hydrierungsgeschwindigkeit des *Bzl.* aus. Bis 225° genügt der Temp.-Koeff. des Bzl.-Hydrierung der Arrheniusschen Gleichung, darüber findet infolge sinkender Adsorption von Bzl. u. H_2 eine systemat. Abweichung statt. Über 268° ist der Temp.-Koeff. < 1, die Rk.-Geschwindigkeit fällt mit steigender Temp. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **4** (66). 1168—79. Staatl. Inst. f. hohe Drucke.) Bersin.

F. Gottwalt Fischer und **O. Wiedemann**, *Über die Hydrierung konjugierter Doppelbindungen durch gärende Hefe. Biochemische Hydrierungen.* III. (II. vgl. C. **1936**. I. 318.) An Hand des oxydativen Abbaus der durch biochem. Hydrierung von ungesätt. Aldehyden, Ketonen u. Alkoholen erhaltenen Verbb. mittels Ozon oder $KMnO_4$ wurde gefunden, daß ausschließlich die zum Hydroxyl oder Carbonyl benachbarte Äthylenbindung abgesätt. wird. So lieferten *Sorbinaldehyd* oder *Sorbinalkohol* (I) dasselbe *Hexen-4-ol-1*; aus *Crotylidenaceton* (II) wurde *Hepten-5-on-2* oder, bei längerer Gärdauer *Hepten-5-ol-2* erhalten; *Cinnamalaceton* (III) gab *6-Phenylhexen-5-on-2*, u. aus *Sorbinylidenbrenztraubensäure, Octatrienal* sowie *Octatrienol* war *Octadien-4,6-ol-1* entstanden. Ein Vergleich der durch Red. mittels Na-Amalgam aus I, II u. III erhaltenen *Dihydroprodd.* (I gab ein Gemisch aus $^2/_3$ *Hexen-3-ol-1* + $^1/_3$ *Hexen-4-ol-1*, II lieferte neben höhermolekularen Prodd. *Hepten-4-on-2* u. III *6-Phenylhexen-4-on-2*) mit den oben beschriebenen ließ vermuten, daß die typ. Unterschiede so zu verstehen sind, daß bei der Hydrierung mit Hefe die ungesätt. Substrate nach ihrer Vereinigung mit einem hydrierenden Fermentkomplex z w e i H-Atome addieren u. nicht vor erfolgter paariger Absättigung sich von ihm lösen. Die Hydrierung ungesätt. Alkohole kann auch mit aus Hefe hergestellten Enzymlsgg. verwirklicht werden. (Liebigs Ann. Chem. **522**. 1—16. 20/3. 1936.) Bersin.

Basrur Sanjiva Rao und **M. R. Aswathnarayana Rao**, *Die dehydrierende Wirkung von Schwefelmonoxyd.* Vff. untersuchten die Eigg. von nach Schenk (vgl. C. **1935**. I. 1514) dargestelltem SO u. fanden, daß beim Durchleiten des Oxyds durch fl. Paraffin bei niedriger Temp. H_2S entsteht; in gleicher Weise verhielt sich Dekalin. Bei Absorption in Tetrachloräthylen trat kein H_2S auf u. SO ist in diesem Lösungsm. verhältnismäßig stabil; beim Zugeben dieser Lsgg. zu fl. Paraffin oder Dekalin entstand H_2S. Mit Methanol gab SO leicht, mit A. langsamer H_2S u. es konnte gezeigt werden, daß Methanol hierbei in Formaldehyd übergeht nach der Gleichung:

$$2\,SO + CH_3OH = H_2S + HCHO + SO_2.$$

Die dehydrierende Wrkg. des SO kann allgemein durch die Gleichung

$$RH_2 + 2\,SO = R + H_2S + SO_2$$

wiedergegeben werden, wobei in gewissen Fällen auch ein Rk.-Verlauf nach

$$RH_2 + SO = RO + H_2S$$

möglich ist. (Current Sci. **4**. 406. Dez. 1935. Bangalore, Central College, Department of Chemistry.) Schicke.

J. Greenspan, S. Liotta und **V. K. La Mer**, *Die Hydrolyse von Äthyljodid.* Slator (J. chem. Soc. London **85** [1904]. 1286) fand, daß 1 Mol. eines Alkylhalogenides quantitativ mit 1 Mol. Thiosulfat reagiert; dagegen fand Moelwyn-Hughes (C. **1934**. II. 8) bei kinet. u. stöchiometr. Messungen an der Rk. zwischen Äthyljodid u. Na-

Thiosulfat ein molares Verhältnis von 1 : 0,6 u. führte dieses auf eine Nebenrk. zwischen Äthyljodid u. W. zurück, bei der eine l. organ. Verb. entsteht, in der das Jod den üblichen Titrationsrkk. widersteht, so daß nur 70% des Jodids nach der Volhard-Methode bestimmt werden. Vff. haben die Verss. von Moelwyn-Hughes wiederholt u. folgern aus ihnen, daß Äthyljodid bei 100—105° durch W. hydrolysiert wird unter Bldg. von 1 Mol anorgan. Jodid pro Mol Äthyljodid u. daß die Resultate von Moelwyn-Hughes nicht richtig sind. (Trans. Faraday Soc. **31**. 824—25. 1935. Columbia Univ.) Corte.

R. Vandewyer, *Beitrag zur Kenntnis der Äthylennitrile.* Es wurde versucht, die Konstanten der stereoisomeren *α-Pentennitrile* u. *α-Hexennitrile*, sowie des *niedrigersd. α-Octennitrils* genau zu bestimmen. Die beiden isomeren α-Pentennitrile wurden einerseits durch Erhitzen von α-Bromvaleriansäure mit Chinolin (auf 110°), andererseits durch Dehydratisierung der entsprechenden Amide mit P_2O_5 dargestellt. Als beste Darst.-Methode erwies sich die Dehydratisierung der Amide, denn die aus dem Bromnitril hergestellten Verbb. enthielten nach wiederholter Reinigung immer noch Br-Deriv. Die aus den Amiden hergestellten *α-Pentennitrile* zeigten folgende Konstanten: Kp.$_{746}$ 144,7—144,9, d^{15}_4 = 0,82814, d^{30}_4 = 0,81586, n_α^{15} = 1,43073, n_α^{30} = 1,42450, n_D^{15} = 1,43396, n_D^{30} = 1,42753, n_β^{15} = 1,44228, n_β^{30} = 1,43587, n_γ^{15} = 1,44949, n_γ^{30} = 1,44290; Kp.$_{747}$ 127,3—127,5, d^{15}_4 = 0,82464, d^{30}_4 = 0,81063, n_α^{15} = 1,42376, n_α^{30} = 1,41740, n_D^{15} = 1,42703, n_D^{30} = 1,42050, n_β^{15} = 1,43491, n_β^{30} = 1,42834, n_γ^{15} = 1,44162, n_γ^{30} = 1,43492. Die beiden zur Dehydratisierung verwendeten Amide schmolzen bei 151,3—152° bzw. bei 68,4—69°. — Zur Darst. der beiden isomeren *α-Hexennitrile* wurde α-Bromcapronsäurenitril mit Chinolin erhitzt (130°) u. die Nitrile durch fraktionierte Dest. getrennt. Diese Nitrile wurden dann mit H_2O_2 oder konz. H_2SO_4 in die Amide (F. 124,6—125,3° bzw. 67,4—68°) übergeführt, die mit P_2O_5 dehydratisiert wurden zu den *α-Hexennitrilen*: Kp.$_{759,2}$ 165,8—166,0, d^{15}_4 = 0,82910, d^{20}_4 = 0,82470, d^{30}_4 = 0,81604, n_α^{15} = 1,43563, n_α^{20} = 1,43342, n_α^{30} = 1,42901, n_D^{15} = 1,43884, n_D^{20} = 1,43659, n_D^{30} = 1,43215, n_β^{15} = 1,44681, n_β^{30} = 1,44454, n_β^{30} = 1,43999, n_γ^{15} = 1,45354, n_γ^{20} = 1,45122, n_γ^{30} = 1,44659; Kp.$_{745}$ 149,6—149,8°, d^{15}_4 = 0,82819, d^{20}_4 = 0,82399, d^{30}_4 = 0,81539, n_α^{15} = 1,43073, n_α^{20} = 1,42861, n_α^{30} = 1,42436, n_D^{15} = 1,43321, n_D^{20} = 1,43128, n_D^{30} = 1,42743, n_β^{15} = 1,44148, n_β^{20} = 1,43934, n_β^{30} = 1,43507, n_γ^{15} = 1,44802, n_γ^{20} = 1,44585, n_γ^{30} = 1,44150. — Zur Darst. des *cis-α-Octensäurenitrils* wurde α-Bromoctansäurenitril mit Chinolin erhitzt u. das entstandene Gemisch der α-Octensäurenitrile durch fraktionierte Dest. getrennt. Das niedrigersd. α-Octennitril wurde mit konz. H_2SO_4 in das Amid (F. 66,1—66,5°) übergeführt, das mit P_2O_5 dehydratisiert wurde zum *niedrigsd. α-Octensäurenitril*: Kp.$_{12,5}$ 78 bis 78,2°, d^{15}_4 = 0,83236, d^{20}_4 = 0,82842, d^{30}_4 = 0,82062, n_α^{15} = 1,43991, n_α^{20} = 1,43788, n_α^{30} = 1,43409, n_D^{15} = 1,44284, n_D^{20} = 1,44079, n_D^{30} = 1,43693, n_β^{15} = 1,45029, n_β^{20} = 1,44824, n_β^{30} = 1,44428, n_γ^{15} = 1,45658, n_γ^{20} = 1,45453, n_γ^{30} = 1,45047. (Bull. Soc. chim. Belgique **44**. 376—86. 1935. Löwen [Louvain], Univ.) Corte.

Robert S. Mulliken, *Struktur, Ionisierung und ultraviolette Spektren von Methyljodid und anderen Molekülen.* Frühere theoret. Betrachtungen (vgl. C. **1935**. I. 19) werden auf CH_3J übertragen. Der Grundzustand dieses Mol. wird in der vom Vf. verwendeten Symbolik dargestellt. Ferner wird auf eine Analogie zwischen den Elektronenanordnungen von CH_3J sowie ClJ hingewiesen. Durch Ionisierung des ClJ sollte ein verkehrter $^2\Pi$-Term entstehen, dessen Komponenten $^2\Pi^3/_2$ u. $^2\Pi^1/_2$ einen Abstand von ca. 0,61 V, nämlich von $^2/_3$ des Abstandes der beiden Komponenten $^2P^3/_2$ u. $^2P^1/_2$ des Grundzustandes von J haben müßten. Ähnlich sollte in CH_3J durch Entfernung des entsprechenden Elektrons (vom Vf. durch $5p\pi$ bezeichnet), dem das kleinste Ionisierungspotential zukommt, ein Dubletterm ^2E für CH_3J^+ entstehen, dessen Komponenten denselben Abstand besitzen müßten. Vf. diskutiert diese theoret. Voraussagen an Hand vorliegender Beobachtungen in den Bandenspektren von ClJ u. CH_3J, insbesondere denen von Price (vgl. folgendes Ref.), u. findet sie im wesentlichen bestätigt. Ganz allgemein kann die Struktur der Moll. vom Typus CH_3X besser verstanden werden, wenn man sie mit CH_4 u. mit Halogenmoll. vom Typus des JCl vergleicht. (Physic. Rev. [2] **47**. 413—14. 1935. Univ. of Chicago, Ryerson Phys. Labor.) Zeise.

W. C. Price, *Das Absorptionsspektrum von Methyljodid im fernen Ultraviolett.* (Vgl. C. **1934**. II. 3906.) Die Absorptionsspektren vielatomiger Moll. im fernen UV lassen sich, wie Vf. feststellt, bis zu ihren Grenzen verfolgen, wenn man einen Vakuum-Gitterspektrographen u. ein Lyman-Kontinuum verwendet. Aus diesen Grenzen können sehr genaue Werte für die Ionisierungspotentiale dieser Moll. (außer CH_3J hat Vf. C_2H_2, C_2H_4 u. C_2H_6 untersucht) abgeleitet werden. Insbesondere ergeben sich

auf diesem Wege aus dem bei kleinen Drucken aufgenommenen Absorptionsspektrum von CH_3J zwischen 2000 u. 1200 Å zwei Ionisierungspotentiale von 9,489 u. 10,113 V mit einem wahrscheinlichen Fehler von nur 0,003 V; sie entsprechen 2 Rydberg-Serien mit Grenzen bei 76920 ± 15 bzw. 81980 ± 15 cm^{-1}. Diese Serien enthalten auch die von Herzberg u. Scheibe (C. **1930**. I. 3529) gefundenen Banden. — Das kleinere der beiden Ionisierungspotentiale liegt der unteren Komponente des von Mulliken (vgl. vorst. Ref.) theoret. vorausgesagten Paares von Ionisierungsenergien für CH_3J (11,16 ± 0,62/2 = 10,85 bzw. 11,47 V) merklich näher als der von Jewitt (C. **1935**. I. 195) gefundene Wert 9,1 ± 0,25 Volt. (Physic. Rev. [2] **47**. 419. 1935. Johns Hopkins Univ., Rowland Phys. Labor.) Zeise.

Walter F. Colby, *Isotopieeffekt in Acetylen.* Die Grundfrequenzen von C_2HD u. C_2D_2 werden mit einem quadrat. Ansatz für die potentielle Energie für unendlich kleine Schwingungen berechnet. Die in jenen Ansatz eingehenden Konstanten ergeben sich aus den von Sutherland (C. **1934**. I. 663) bestimmten Grundfrequenzen des C_2H_2-Ergebnisses (in cm^{-1}):

	ν_1	ν_3	ν_2	ν_4	ν_5
C_2H_2	1974	3372	3288	730	605
C_2HD	1840	3335	2560	669	523
C_2D_2	1750	2690	2414	535	505

ν_1, ν_2, ν_3 sind Längsschwingungen, ν_4, ν_5 doppelt entartete Querschwingungen. Die berechneten Werte stimmen mit den von Randall u. Baker (C. **1934**. I. 2234) gemessenen Werten bis auf Abweichungen von ca. 10 cm^{-1} überein; letztere sind durch die Vernachlässigung der Anharmonizitätsglieder im theoret. Ansatz zu erklären. (Physic. Rev. [2] **47**. 388—90. 1935. Univ. of Michigan.) Zeise.

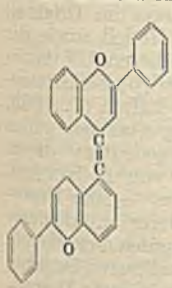
Ralph Hultgren, *Eine Röntgenuntersuchung von symmetrischem Trinitrotoluol und cyclischem Trimethylentrinitroamin. Symm. Trinitrotoluol* bildet durch Fällung aus Bzl. bernsteinfarbige rhomb. Krystalle mit dem Achsenverhältnis $a:b:c$ = 0,7586 : 1 : 0,5970; D. 1,654. Laue-Aufnahmen parallel der b-Achse zeigen zwei Symmetrieebenen. Drehkrystallaufnahmen um die drei Hauptachsen ergaben a = 14,85, b = 39,5, c = 5,96 Å. In dieser Zelle sind 16 Moll. enthalten. Ausgelöscht für Reflexionen $h\,k\,o$ für h oder k ungerade, $o\,k\,l$ für k ungerade u. $h\,k\,l$ für h gerade u. k ungerade. — *Cycl. Trimethylentrinitroamin* krystallisiert rhomb. mit dem Achsenverhältnis $a:b:c$ = 0,878 : 1 : 0,819. Drehkrystallaufnahmen ergeben a = 11,5, b = 13,2, c = 10,6 Å. Mit 8 Moll. in der Zelle berechnet sich D. zu 1,82. Ausgelöscht sind ($o\,k\,l$) mit l ungerade ($h\,o\,l$) für h ungerade u. ($h\,k\,o$) für k ungerade. Wahrscheinlich Raumgruppe V_h^{15} — $P\,c\,a\,b$. (J. chem. Physics **4**. 84. Jan. 1936. Harvard Univ. Graduate School of Engineering.) Gottfried.

John Iball, *Die Krystallstruktur von kondensierten Ringsystemen. II. 7-Methoxy-3′:3′-dimethyl-1:2-cyclopentenphenanthren und 7-Methoxy-1:2-cyclopentenphenanthren.* (I. vgl. C. **1936**. I. 2524.) Die beiden monoklin-prismat. Verbb. wurden röntgenograph. untersucht. Die erstgenannte Verb. hat folgende Identitätsperioden: a = 8,75, b = 6,21, c = 28,02 Å; β = 95,0°. D. 1,188 (20°). 4 Moll. $C_{20}H_{20}O$ im Elementarkörper. Raumgruppe C_{2h}^5 ($P\,2_1/c$). Opt. negativ. Unter Zuhilfenahme einiger Annahmen wurde die Lage der Moll. im Gitter festgelegt. Es ergab sich eine ziemlich ähnliche Anordnung wie beim 1,2-Cyclopentenphenanthren (vgl. I., l. c.). Die Längserstreckung der Moll. ist gegen die c-Achse nur um einen kleinen Winkel geneigt. — Der Elementarkörper der an 2. Stelle genannten Verb. hat folgende Abmessungen: a = 29,9, b = 5,68, c = 8,49 Å; β = 117,5°. D. 1,274 (20°). 4 Moll. $C_{18}H_{16}O$ im Elementarkörper. Raumgruppe C_{2h}^5 ($P\,2_1/a$). Opt. negativ. Die Ebene der Moll. im Gitter liegt annähernd parallel (4 0 1); die Längsachse der Moll. ist gegen die a-Achse um etwa 34° geneigt. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **93**. 47—56. Jan. 1936. London, The Cancer Hosp. [Free].) Skaliks.

Mario Milone, *Eine Röntgenstrahlenuntersuchung der Struktur einiger Dibenzylderivate.* Die ersten Ergebnisse einer röntgenograph. Unters. mit Hilfe von Drehkrystall-, Schwenk- u. Röntgengoniometeraufnahmen werden mitgeteilt. — *α-Diphenylglyoxim*, $C_6H_5 \cdot C(NOH) \cdot C(NOH) \cdot C_6H_5$. Aus Messungen mit dem Reflexgoniometer wurde das Achsenverhältnis der monoklinen Prismen bestimmt; $a:b:c$ = 1,456 : 1 : 1,36; β = 120° 50′. Identitätsperioden: a = 25,08, b = 8,68, c = 11,92 Å. D. 1,336. 8 Moll.

im Elementarkörper. Raumgruppe C_{2h}^6 ($C\,2/c$). Die Moll. scheinen asymm. zu sein. — *Diphenylglyoximperoxyd*, $C_6H_5 \cdot C_2N_2O_2 \cdot C_6H_5$. Die krystallograph. Aufstellung wurde gegen die früher angegebene (C. **1931**. I. 442) geändert, um sie den Achsen von Dibenzyl anzupassen (vgl. Robertson, C. **1935**. I. 1853). Monoklin-prismat.; $a:b:c = 2{,}05:1:2{,}48$; $\beta = 116^0\,50'$. $a = 12{,}85$, $b = 6{,}27$, $c = 14{,}96$ Å. D. 1,353. 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe C_{2h}^6 ($P\,2_1/c$). — *Diphenylfurazan*, $C_6H_5 \cdot C_2N_2O \cdot C_6H_5$. Rhomb.; vgl. C. **1931**. I. 442. $a = 11{,}89$, $b = 12{,}95$, $c = 6{,}99$ Å. D. 1,312. 4 Moll. im Elementarkörper. In fl. Luft wurde schwache Pyroelektrizität beobachtet. Raumgruppe D_2^4 ($P\,2_1\,2_1\,2_1$). Die Moll. haben kein Symmetriezentrum. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **93**. 113—15. Jan. 1936. London, Davy Faraday-Labor.) Skaliks.

W. H. Taylor, *Röntgenstrahlenmessungen an Diflavylen, Rubren und verwandten Verbindungen.* Vorläufige Mitt. über Ergebnisse von Schwenk- u. Weiszenberg-Aufnahmen. Bei allen Verbb. wurden D.-Beststt. nach der Schwebemethode vorgenommen, ferner Prüfungen auf Pyroelektrizität durch Abkühlung in fl. Luft, außerdem wurden die opt. Eigg. untersucht. — *Diflavylen*, $C_{30}H_{20}O_2$. Nur die stabile gelbe Form wurde untersucht. Monoklin. $a_1 = 16{,}7$, $b_1 = 7{,}3$, $c_1 = 16{,}7$ Å; $\beta_1 = 102^0$, D. 1,32. 4 Moll. im Elementarkörper. Keine Piezoelektrizität. Raumgruppe C_{2h}^5 ($B\,2_1/d$). Die Struktur kann aber auch auf eine andere, 2 Moll. enthaltende Elementarzelle bezogen werden: $a_2 = 13{,}0$, $b_2 = 7{,}3$, $c_2 = 10{,}5$ Å; $\beta_2 = 90^0$. a_2 u. c_2 liegen in den Richtungen [1 0 $\bar{1}$] u. [1 0 1] der Elementarzelle ($a_1\,b_1\,c_1\,\beta_1$), b_2 fällt mit b_1 zusammen. Zu dieser neuen Elementarzelle gehört die Raumgruppe C_{2h}^5 ($P\,2_1/n$). Da nur 2 Moll. im Elementarkörper enthalten sind, muß jedes ein Symmetriezentrum besitzen. Das Diflavylenmol. muß also die nebenstehende trans-Konfiguration besitzen, nicht die cis-Konfiguration. — *Rubren*, $C_{42}H_{28}$. Die gewöhnliche Form wurde untersucht. D. 1,255. Keine Pyroelektrizität. Es wurde das Vorliegen von 2 verschiedenen Varietäten *A* u. *B* festgestellt, die vorläufig nur röntgenograph. unterschieden werden können. *Rubren A* wurde nur in Form von Durchdringungszwillingen beobachtet; triklin, durch Zwillingsbldg. pseudomonoklin. Es wurden 2 Identitätsperioden beobachtet: $c = 7{,}0$ Å in Richtung der Nadelachse u. eine andere $a = 14{,}3$ Å, die einen Winkel von 107° mit der c-Achse bildet. Ferner wurde $d_{010} = 7{,}3$ Å gemessen; dieser Wert liefert eine untere Grenze für die Größe des Elementarkörpers. — *Rubren B* wurde nur in Krystallaggregaten beobachtet, die jedoch eine Best. des wahren monoklinen Elementarkörpers zu erlauben scheinen: $a = 17{,}9$, $b = 10{,}1$, $c = 8{,}8$ Å; $\beta = 120^0$; Inhalt 2 Moll. b ist die Nadelachse. Raumgruppe C_{2h}^5 ($P\,2_1/n$). — *Dibiphenylenäthylen*, $C_{26}H_{16}$. Rote rhomb. Nadeln der D. 1,257, die keine Piezoelektrizität zeigen. $a = 36{,}7$, $b = 34{,}3$, $c = 8{,}15$ Å. 24 Moll. im Elementarkörper. c ist die Nadelachse. Raumgruppe D_{2h}^9 — $P\,m\,c\,b$ (oder C_{2v}^8 — $P\,c\,b$, falls die Symmetrie hemimorph ist). Nach der beobachteten Doppelbrechung u. dem Pleochroismus ist anzunehmen, daß die Moll. annähernd parallel (0 0 1) angeordnet sind. — *2,2'-Difluordibiphenylenäthylen*, $C_{26}H_{14}F_2$. Kleine flache rote Nadeln mit ähnlichen Eigg. wie bei Dibiphenyläthylen. D. 1,357. Keine Pyroelektrizität. Die recht unvollkommenen Krystalle geben ähnliche Spektrogramme wie Dibiphenylenäthylen; a u. c sind ebenso groß, b ist 3—4% größer als bei der F-freien Verb. Eine Entscheidung, ob cis- oder trans-Konfiguration vorliegt, ist nicht möglich. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **93**. 151 bis 155. Jan. 1936. Cambridge, Krystallograph. Labor.) Skaliks.



Günther Briegleb, *Die Bedeutung nichtlokalisierter Bindungen („[p]-Elektronenwolke") aromatischer Kohlenwasserstoffe bei deren Molekülverbindungsbildung mit Dipolmolekülen.* Im Rahmen der Arbeiten über zwischenmolekulare Kräfte in Molekülverbb. (vgl. C. **1935**. I. 3124) werden unter Berücksichtigung neuerer Vorstellungen von E. Hückel über die Ladungsverteilung in ungesätt. aromat. Verbb. die Berechnungen der Dissoziationswärmen von Molekülverbb. aus organ. Nitrokörpern u. aromat. KW-stoffen (C. **1934**. II. 2380; C. **1935**. I. 1966) erweitert. Ausgehend von den bisherigen Vorstellungen über den Mechanismus der Molekülverb.-Bldg. (l. c.), nach denen die Nebenvalenzwrkg. hauptsächlich auf einer Dipolinduktion der polaren Gruppen des Dipolmol. auf die polarisierbare Ladung des ungesätt. KW-stoffes beruht, wird zur Erweiterung die Polarisierbarkeit der nicht lokalisierten Bindungs-

elektronen ([p]-Elektronen) in aromat. KW-stoffen berücksichtigt. Unter Einbeziehung der p- u. δ-Elektronenpolarisation gibt Vf. eine theoret. Berechnung der Bildungswärmen von Molekülverbb. unter vereinfachenden Annahmen. Unter „Bildungswärmen" werden die Anziehungspotentiale im Abstand 3 Å verstanden, die auf Grund eines Induktionseffektes unter Vernachlässigung des Dispersionseffektes berechnet sind.

Dissoziationswärmen U (in kcal) der Molekülverbb.:

sym. **Trinitrobenzol**

mit	berechnet alt	berechnet neu	gef. (in CCl_4)	mit	berechnet alt	berechnet neu	gef. (in CCl_4)
Benzol . . .	1,6	1,8	≧RT	Naphthalin .	2,2	3,1	3,4
Styrol . . .	2,1	2,6	1,8	Anthracen .	2,4	4,6	4,4

Anthracen

mit	berechnet alt	berechnet neu	gef. (in CCl_4)	gef. (in $C_2H_2Cl_4$)
o-Dinitrobenzol	2,7	3,0	—	2,9
m-Dinitrobenzol	2,2	1,6	2,2	1,5
p-Dinitrobenzol	2,0	1,45	—	1,2
sym. Trinitrobenzol	2,4	4,6	4,4	3,6

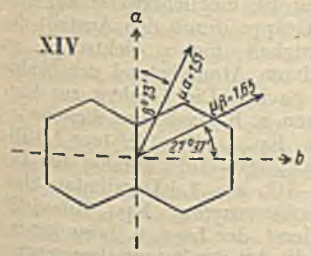
Die befriedigende Übereinstimmung zwischen Berechnung u. Experiment wertet Vf. als Stütze der Induktionstheorie u. erweist die Bedeutung der [p]-Elektronen bei induzierten Wechselwrkgg. — Die vor allem für Anthracen gefundene größenordnungsmäßige Übereinstimmung der errechneten Up-Werte (Näheres im Original) stützt das den Berechnungen vom Vf. zugrunde gelegte physikal. Modell sowie die Aufteilung der Gesamtpolarisation. Die Auffassung, daß die im näheren UV beobachteten charakterist. Absorptionsbanden der aromat. KW-stoffe dem [p]-Elektronensystem zuzuordnen sind, wird bestätigt. — Der früher beschriebene Effekt (C. **1933**. I. 1069; l. c.) der „Ausbreitung einer zunächst lokalisierten Störung über das ganze Mol." wird durch die nicht lokalisierten Bindungs-p-Elektronen gedeutet: dieser Störungsausbreitungseffekt steht mit quantenmechan. Rechnungen von E. Hückel in gutem Einklang. In der [p]-Elektronenwolke der Diphenyle gibt es — zum Unterschied von den kondensierten Ringsystemen — Stellen mit größerer u. kleinerer Ladungsdichte. Zwei sich aus den erwähnten quantenmechan. Überlegungen ergebende Grundeigg. des p-Elektronensystems der Diphenyle geben eine qualitative Deutung des Effektes: In einem System von zwei durch ein oder mehrere konjugierte Doppelbindungen oder Dreifachbindungen verbundenen Phenylkernen stehen die p-Elektronen in Resonanz. (Kern I u. Kern II.) Störung der Ladungsverteilung der p-Elektronen durch ein aus Phenylkern I (lokalisiert) angreifendes Dipolmoment bewirkt in der gesamten [p]-Wolke des Mol. eine neue Ladungsverteilung u. eine Erhöhung der Bindungsenergie mit dem induzierenden Dipolmol. Ferner wird der Zusammenhalt der [p]-Elektronenwolke bereits durch eine CH_2-Gruppe zwischen den Doppelbindungen oder den Phenylkernen u. der Doppelbindungskette unterbrochen (Diphenyläthan, Dibenzylbutadien). — Nach Vf. lagert sich bei Bldg. einer Mol.-Verb. (1 : 1) aus einem Dipolmol. u. ungesätt. aromat. KW-stoffen (welche zwei durch gesätt. oder ungesätt. KW-stoffketten verbundene Phenylkerne haben) der Dipol an einem der Phenylkerne an. In den —C·H- bzw. —C·C-Bindungen des Phenylkernes u. den demselben direkt benachbarten Bindungen werden durch das Dipolmol. Momente induziert; gleichzeitige Störung der [p]-Elektronenwolke. Letzterer (abgeschlossen) kommt bei der Nebenvalenzbetätigung ungesättigter KW-stoffe eine ausschlaggebende Rolle zu; die freien p-Elektronen lassen die Restaffinitätsbestätigung nicht als etwas besonderes erscheinen, sie bedingen das typ. physikal. u. chem. Verh. der aromat. Verbb. sowie das der doppelten u. konjugierten Doppelbindungen. Hinweis auf den analogen Gang der Bldg.-Wärmen dieser Mol.-Verbb. mit Dipolmoll. u. der konstitutionell bedingten Abhängigkeit verschiedener physikal. Eigg. (Z. physik. Chem. Abt. B. **31**. 58—78. Dez. 1935. Karlsruhe, Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie.) G. P. Wolf.

G. C. Hampson und **A. Weissberger**, *Dipolmoment und Struktur organischer Verbindungen.* Teil XV. *Die elektrischen Momente einiger chlorierter Naphthaline.* (XIV. vgl. C. **1935**. II. 2937.) In Fortsetzung der Arbeit von Weissberger, Sangewald u. Hampson (C. **1935**. I. 3913) wurden folgende Fragen untersucht: Besteht Gleichheit zwischen den elektr. Momenten substituierter Naphthaline u. Benzole?

Sind die Momente eines α- u. β-substituierten Naphthalins verschieden? Können aus Dipolwerten Rückschlüsse auf die Verteilung bzw. Fixation der Einzel- u. Doppelbindungen im Naphthalin gezogen werden? Hat die Einführung von einem Chloratom eine Rückwrkg. auf den anderen Ring? — Nach einer zusammenfassenden Literaturübersicht der die Struktur des Naphthalins betreffenden Arbeiten u. nach Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse werden die erhaltenen Werte im Hinblick auf vorstehende Fragen diskutiert. Alle Messungen wurden in benzol. Lsg. bei 25,0° durchgeführt. Die Werte von 12 Mono- u. Dichlornaphthalinen für P_2, $_EP_2$ sowie für die Momente (in $D = \mu \times 10^{18}$ c. s. E.) sind tabellar. zusammengestellt.

	P_2	$_EP_2$	D ($\mu \times 10^{18}$)
1-Chlornaphthalin	97,5	50,2	1,51
2- „	106,6	50,3	1,65
1,2-Dichlornaphthalin	181,9	55,4	2,47
1,3- „	121,0	55,5	1,78
1,4- „	59,7	54,9	0,48
1,5- „	55,1	55,3	0
1,6- „	97,8	54,8	1,44
1,7- „	189,5	54,9	2,55
1,8- „	220,0	55,2	2,82
2,3- „	189,0	54,4	2,55
2,6- „	55,8	55,3	0
2,7- „	103,5	55,1	1,53

Die Differenz zwischen P_2 u. $_EP_2$, $A + OP_2$, für **IV** u. **XI**, die erwartungsgemäß unpolar sein sollten, ist <1 ccm, innerhalb der experimentell bedingten Fehlergrenzen prakt. 0; eine ähnliche kleine Differenz wurde für *Naphthalin* (**XIII**) selbst gefunden (vgl. Parts, C. **1931**. I. 901). Wegen des Wertes 0 von **VI** u. **XI** ist dem kleinen Moment der 1,4-Derivv. Bedeutung beizulegen; es wird gefolgert, daß das Moment eines α-substituierten Naphthalins nicht der *a*-Achse des Mol. **XIII** ganz parallel läuft (vgl. **XIV**). Diskussion der unterschiedlichen Momente der α- u. β-Monochlornaphthaline unter besonderer Berücksichtigung der Momente von **VII** u. **XII**. Unter Berücksichtigung der in Fig. **XIV** angegebenen Winkel werden die Momente einiger Dichlorderivv. von **XIII** berechnet (Werte der Momente in der Reihenfolge: berechnet, beobachtet): **VIII** (2,57, 2,55), **IV** (1,83, 1,78), **IX** (2,99, 2,82), **III** (2,82, 2,47), **X** (2,93, 2,55), **V** (0,44, 0,48). Die Differenz der Werte — für **V** bedeutungslos — wird auf den Smallwood-Herzfeld-Effekt (C. **1930**. II. 1042) zurückgeführt. — Die Frage der Differenz der Werte der α-u. β-Monochlornaphthaline wird unter Verwertung der Arbeit von Frank (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **152** [1935] 188) ausführlich diskutiert; eine zur Erklärung dienende Theorie der Polarisation wird entwickelt. So wird das Moment von **V** vollständig durch einen Polarisationseffekt der beiden C-Cl-Momente auf den unsubstituierten Ring erklärt (ber. 0,45, gef. 0,48). Die Differenz der Momente von **I** u. **II** sowie zwischen **VII** u. **XII** bzw. **III** u. **X** wird analog durch den unterschiedlichen polarisierenden Einfluß der C-Cl-Bindung in der α- u. β-Stellung erklärt. Der Berechnung ist die Größe des C-Cl-Momentes in Chlornaphthalin mit 1,55 zugrunde gelegt; berechnet wird das Moment 1,56 für **I**, gefunden wurde 1,51. Annahme eines kleineren C-Cl-Momentes in der α- gegenüber der β-Stellung, somit kommt der α-Stellung ein größerer mesomerer Ringeffekt zu. In Übereinstimmung damit steht das unterschiedliche chem. Verh. der α- u. β-substituierten Naphthaline sowie die größere *K.* des α-Naphthols gegenüber der β-Verb. Zusammenfassend lassen sich die eingangs gestellten Fragen nach Vff. in folgendem Sinne beantworten: Jede C-Cl-Bindung in den Chlornaphthalinen ist gleich gerichtet. Schnittpunkt der Richtungen ist das Ringzentrum; falls Fixation der Bindungen vorliegt, wirkt sich dieselbe nicht auf die Richtung der Substituenten aus (vgl. auch Mills u. Nixon, C. **1931**. I. 457). Das C-Cl-Moment von β-substituiertem **XIII** ist das gleiche (oder nahezu) wie in Chlorbenzol; in der α-Stel-



lung ist es etwas kleiner: größerer mesomerer Effekt. Auf dieser Basis können alle Momente unter Berücksichtigung eines zusätzlichen Polarisationseffektes erklärt werden. In den Dichlornaphthalinen ist bei benachbarten C-Cl-Bindungen die gegenseitige Beeinflussung derselben (der von Smallwood u. Herzfeld l. c. diskutierte „ortho-Effekt") ein Teil dieses Effektes. Bei o-substituierten Stellungen ist ferner der ster. Faktor zu berücksichtigen. — I: Kp. 255,5—256,0°. — II: F. 59,5—60,0°. — VII aus A. farblose Nadeln vom F. 48,5—49,0°. — VIII: wiederholt aus Bzl. u. A. kristallisiert, farblose Nadeln vom F. 63,5—64,5°. — IX, F. aus A. 87—89°, aus Hexan 89,0—89,5°. — X, F. 119,5—120,5°. (J. chem. Soc. London **1936**. 393—98. März. Oxford, The Dyson Perrins Lab.) G. P. Wolf.

C. G. Le Fèvre und **R. J. W. Le Fèvre**, *Mindestwert der Dipolmomente von zwei Oxoniumsalzen.* Nach Robinson sind die Pyrylium, Flavylium- u. Xanthyliumsalze als Oxoniumsalze anzusehen, bei denen die positive Ladung über die C-O-C-Atome des Kations verteilt ist. Wegen der begrenzten Löslichkeit in geeigneten Lösungsmm. war ein direkter physikal. Beweis für diese Annahme nicht zu erbringen. Vff. fanden, daß sich *2-Phenyl-* (I) u. *2-Phenyl-3-methyl-benzopyryliumperchlorat* (II), *2-Phenyl-, 6-Chlor-2-phenyl-* u. *6,8-Dichlor-2-phenyl-benzopyryliumferrichlorid* sowie *4-Phenyl-2,6-di-p-tolylpyryliumferrichlorid* in Dimethylanilin lösen. Von I u. II wurden die Polarisationen bestimmt; die Messung der DEE. der anderen Lsgg. nach der Resonanzmethode war wegen zu großer Leitfähigkeiten nicht möglich. Aus den bei 25° bestimmten Werten wurden die Momente von I zu ca. 8 u. von II zu ca. 7 *D* berechnet (Minimalwerte). (J. chem. Soc. London **1936**. 398—99. März. London, Univ.-College.) G. P. Wolf.

G. Schwarzenbach und **A. Epprecht**, *Zur Berechnung intramolekularer Atomabstände aus den Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren.* IV. *Aciditätsmessungen an aliphatischen Dimercaptanen.* (III. vgl. C. **1933**. II. 533.) In Fortführung früherer Unterss. (l. c.) vergleichen Vff. die Aciditäten der drei Säurereihen: I Carbonsäuren HOOC-$(CH_2)_n$-COOH, II Diammoniumionen $H_3\overset{+}{N}$-$(CH_2)_{n+2}$-$\overset{+}{N}H_3$, III Dimercaptane HS-$(CH_2)_{n+2}$-SH, um durch Heranziehung der Dimercaptane die Frage nach dem Wesen der Beeinflussung der Acidität durch die Ionenladung zu entscheiden. Der Vergleich der in 60 Vol.-%ig. A. als Lösungsm. gefundenen Aciditätsdifferenzen ($\varepsilon_{H_2X} - \varepsilon_{HX}$) von I, II u. III (Tabelle im Original) zeigt, daß diese Differenzen bei II u. III sehr ähnlich, von I aber deutlich verschieden sind. Die Carbonsäuren verhalten sich daher nicht n. Bei n. Säuren (II u. III) ist der Aciditätsunterschied zwischen der ersten u. der zweiten Aciditätsstufe wirklich nur von der Kettenlänge abhängig u. daher eine eindeutige Funktion der Arbeit φ, die man zur Entfernung des einen Protons — im elektr. Feld des anderen — von der Molekel aufwenden muß (vgl. Tabelle im Original). Das abweichende Verh. der Dicarbonsäuren ist möglicherweise auf eine Umgruppierung der Elektronen innerhalb der sauren Gruppe durch den Austritt des Protons zurückzuführen. Abgesehen von der Schwierigkeit, hier φ elektrostat. zu berechnen, ist daher ein Schluß auf den intramolekularen Atomabstand der beiden sauren Protonen in den Dicarbonsäuren eine gewagte Sache. Die Tendenz zur Umgruppierung ist wahrscheinlich nicht bei allen Carbonsäuren, z. B. Oxalsäure, dieselbe. — Im Versuchsteil wird die Darst. von *Äthylendimercaptan*, Kp.$_{720}$ 140—141° (aus 1,2-Dibromäthan u. KSH), von *Trimethylendimercaptan*, Kp.$_{720}$ 160—161° (analog aus Dibrompropan), von *Tetramethylendimercaptan*, Kp.$_{11}$ 75—76°, aus 1,4-Dijodbutan über Tetramethylenbisdithiourethan u. von *Pentamethylendimercaptan*, Kp.$_{15}$ 107—108° (aus Piperidin über das 1,5-Dibrompentan), sowie die Herst. der Lsgg. u. Lösungsmm. eingehend beschrieben. Es folgen weitere Angaben über die Art der Potentialmessungen (vgl. C. **1935**. II. 673) u. die Berechnung der Normalaciditätspotentiale (3 Tabellen im Original). Die aliphat. Dimercaptane sind sehr schwache, in ihrer erststufigen Acidität mit den Phenolen vergleichbare Säuren. Daher liegen die Normalaciditätspotentiale $\varepsilon_{HX'}$ für die zweiten Dissoziationsstufen sehr weit im alkal. Gebiet, was die Messungen erschwert. (Helv. chim. Acta **19**. 169—78. 16/3. 1936. Zürich, Univ.) Eugen Müller.

G. Schwarzenbach, *Zur Berechnung intramolekularer Atomabstände aus den Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren.* V. *Die Dissoziationskonstanten des Hydrazins.* Im Rahmen der Unterss. des Vf. über die Acidität von Polymethylendiammoniumionen (vgl. vorst. Ref.) werden die Normalaciditätspotentiale der ersten u. zweiten Dissoziationsstufe des Hydrazins bestimmt. Die Ermittlung der Hydr-

oxoniumionenkonz. ist, wie besondere Verss. zeigen, auch in starken Lsgg. des Hydrazindihydrochlorids mit der Wasserstoffelektrode möglich. Da es sich um konz., ca. 0,5-mol. Salzlsgg. handelt, macht die Ermittlung des Aktivitätskoeff. der Hydroxoniumionen Schwierigkeiten. Unter der Voraussetzung, daß das dem $NH_2\cdot\dot{N}H_3$-Ion formähnliche $CH_3\cdot\dot{N}H_3$-Ion dem Hydroxoniumion denselben Aktivitätskoeff. aufdrückt wie das Hydraziniumion, läßt sich der gesuchte Aktivitätskoeff. ermitteln. Damit wird die Konz. an $\dot{N}H_3\cdot\dot{N}H_3$-Ionen u. deren Aktivitätskoeff. aus dem der einfach geladenen Ionen nach $\lg f_2 = 4\cdot\lg f_1$ berechnet. Das Normalaciditätspotential der Säure $\dot{N}H_3\cdot\dot{N}H_3$ ist +0,051 V für 20°. Das Potential der zweiten Stufe, der Säure $NH_2\cdot\dot{N}H_3$ wurde wegen der zersetzenden Wrkg. der Wasserstoffelektrode colorimetr. mit Thymolblau u. Kresolrot im Stufenphotometer ermittelt. Der Aktivitätskoeff. für die $NH_2\cdot\dot{N}H_3$-Ionen wurde nach dem DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetz berechnet. Im Mittel wird $\varepsilon_{NH_2\cdot\dot{N}H_3} = -0{,}4715$ V bei 20°. In die Dissoziationskonstante der Basen umgerechnet wird $K_1 = 8{,}5\cdot10^{-7}$ u. $K_2 = 8{,}9\cdot10^{-16}$. (Helv. chim. Acta **19**. 178—82. 16/3. 1936. Zürich, Univ.) EUGEN MÜLLER.

G. Schwarzenbach, *Die Dissoziationskonstanten einiger Alkylamine.* Die Normalaciditätspotentiale von Methyl (I), n-Propyl (II), n-Butyl (III), n-Amylammoniumion (IV) werden auf potentiometr. Wege bei 20° in Leitfähigkeitswasser als Lösungsm. in der im vorvorst. Ref. beschriebenen Weise neu bestimmt. Normalaciditätspotentiale in Volt für I: — 0,6197; II: — 0,6213; III: — 0,6239; IV: —0,6171. Die Berechnung der Aktivitätskoeff. der Ionen geschieht nach dem DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetz. (Helv. chim. Acta **19**. 182—83. 16/3. 1936. Zürich, Univ.) EUGEN MÜLLER.

Leslie Frederick Nims und **Paul K. Smith**, *Die elektrolytische Dissoziation der Milchsäure zwischen 0° und 50°.* Mit Hilfe einer besonders konstruierten Zelle zur potentiometr. Best. von Dissoziationskonstanten ohne Fl.-Brücke, die zum Arbeiten mit kleinen Fl.-Mengen geeignet ist (weniger als 10 ccm) (Abbildung im Original), messen Vff. die Potentiale von Puffergemischen aus HCl u. milchsauren Salzen bei verschiedenen Tempp. zwischen 0° u. 50°. Es wurden die Li-, Ba-, Sr-, Ca- u. Zn-Salze der Milchsäure verwendet. Die Dissoziationskonstante ist am größten bei 23,5°. $pK^{25} = 3{,}862$; $pK^{37,5} = 3{,}872$. Ferner werden die durch die Ionisation bedingten Änderungen der freien Energie, der Wärmetönung u. der Entropie nach den bekannten thermodynam. Gleichungen berechnet. (J. biol. Chemistry **113**. 145—52. Febr. 1936. New Haven, Univ.) OHLE.

Clément Courty, *Bestimmung des Magnetisierungskoeffizienten einiger organischer Flüssigkeiten.* Mit einem Röhrchen bekannten Rauminhalts zur Best. der D.D. von Fll. lassen sich an der magnet. Waage von CURIE-CHÉNEVEAU die Susceptibilitäten u. die Magnetisierungskoeff. sehr genau messen. — *Pyrrol* (I): $\chi_{gef.} = -0{,}687\cdot10^{-6}$, $\chi_{mol\ gef.} = -46{,}029\cdot10^{-6}$, berechnet nach PASCAL $-45{,}168\cdot10^{-6}$. Durch Luft gebräuntes I liefert ein $\chi_{mol} = -44{,}421\cdot10^{-6}$ (Einw. des paramagnet. O_2). *Nicotin* (II): $\chi_{gef.} = -0{,}718\cdot10^{-6}$, $\chi_{mol.\ gef.} = -116{,}316\cdot10^{-6}$; berechnet nach PASCAL $-113{,}328\cdot10^{-6}$. Die Abweichung von +2,988 ($\chi_{mol\ gef.} - \chi_{mol\ ber.}$) wird nur +0,156 unter der Annahme, daß das Inkrement der die beiden Kerne in II verbindenden C-Atome gleich dem eines zwei Kernen gemeinsamen C-Atoms ist. Ferner werden kurz Anwendungen der magnet. Methode zur Best. des Reinheitsgrades von Pyridin u. des in II gel. Sauerstoffs beschrieben. (Bull. Soc. chim. France [5] **3**. 420—22. März 1936. Paris, Lab. f. biolog. Chemie.) EUGEN MÜLLER.

Constantin Sălceanu und **Dumitru Gheorghiu**, *Die magnetische Susceptibilität organischer Flüssigkeiten. Über das Additionsgesetz.* Mit einer Zylindermethode, die von SIBAIYA u. VENKATARAMIAH (C. **1933**. I. 912) nach einem WIENschen Prinzip entwickelt worden ist, wurden die magnet. Susceptibilitäten organ. Fl.-Gemische, bei denen immer noch Unklarheiten bestehen, erneut untersucht. Es wurden binäre Mischungen mit hohem elektr. Dipolmoment ausgesucht, um die Ansicht RANGANADHAMS (C. **1932**. I. 2434) zu prüfen, ob die Abweichungen vom Additionsgesetz der Susceptibilitäten von molekularen Deformationen durch elektr. Wechselwrkg. zwischen polaren Molekülen herrühren. Innerhalb der Vers.-Genauigkeit von 1% folgen die Gemische: Nitrobenzol-Aceton u. α-Methylnaphthalin-Aceton streng dem additiven Mischungsgesetz. Die Abweichungen der Mischungen Aceton-Chloroform bis zu maximal 3% vom Additionsgesetz, die von vielen

Autoren gefunden worden sind, müssen anders als durch die elektr. Dipolnatur der beiden Partner erklärt werden. (Bull. Soc. roum. Physique **36**. Nr. 63/64. 77—81. [Orig.: franz.]) FAHLENBRACH.

J. Shur und **S. Sidorov**, *Magnetische Susceptibilität von Dämpfen einiger organischer Substanzen.* Nach RAO u. VARADACHARI (C. **1935**. I. 675) sind zwar die von VAIDYANATHAN (C. **1928**. I. 165) gefundenen Unterschiede zwischen gasförmigem u. fl. Bzl. nicht reell, wohl aber soll bei CS_2 die Susceptibilität beim Übergang vom gasförmigen zum fl. Zustande stark abfallen. Vff. haben die Susceptibilität von CS_2 neu bestimmt. Der von ihnen gefundene χ_g-Wert ($-0{,}53 \pm 3 \cdot 10^{-6}$) weicht von den Literaturwerten für die Fl. ($-0{,}565$ bis $-0{,}59 \cdot 10^{-6}$) innerhalb der Fehlergrenzen nicht ab. Es ist demnach zur Zeit keine einzige organ. Substanz bekannt, deren Susceptibilität sich beim Übergang von dem fl. in den gasförmigen Zustand ändert. (Nature, London **137**. 317. 22/2. 1936. Leningrad, Phys.-Techn. Inst. des Urals.) KLEMM.

W. A. Kirejew, **S. I. Kaplan** und **W. N. Slobin**, *Über das Gleichgewicht in Flüssigkeitsgemischen und in Lösungen.* III. *Siedetemperatur und Dampfzusammensetzung der Systeme: Benzylchlorid-Toluol und Äthylenchlorhydrin-Wasser.* (II. vgl. C. **1936**. I. 2712.) Es werden die Meßergebnisse über die Best. der Siedetemp. u. der Dampfzus. der Systeme Benzylchlorid-Toluol u. Äthylenchlorhydrin-W. bei Atmosphärendruck mitgeteilt. Die Siedetemp. des azeotrop. Gemisches des letzteren Systems ist bei 760 mm gleich 97,8° bei einem Äthylenchlorhydringeh. von 14,7 Mol.-%. — Vorläufige Beststs. zeigten weiter, daß das System *Propylenchlorhydrin-W.* sich in derselben Weise wie Äthylenchlorhydrin-W. verhält, d. h. es bildet ein azeotrop. Gemisch, dessen Siedetemp. bei 96° bei einem Propylenchlorhydringeh. von 15,15 Mol.-% liegt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **7**. 1333—38.) KLEVER.

George S. Parks, **Samuel S. Todd** und **William A. Moore**, *Thermische Daten für organische Verbindungen.* XVI. *Einige Wärmeinhalte, Entropien und freie Energien für typische Benzolderivate und heterocyclische Verbindungen.* (XIV. vgl. C. **1934**. II. 1742.) Vff. bestimmen die wahren *spezif. Wärmen* von *Triphenylbenzol, Nitrobenzol, Thiophenol, Benzylalkohol, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Pyridin* u. *Chinolin.* Zwischen 90 u. 300° abs. in einem Vakuumcalorimeter nach NERNST mit einer Genauigkeit von etwa 0,7%. Die spezif. Wärme von festem Thiophenol zeigt ein deutliches Maximum zwischen 120 u. 130° K, dieser Umwandlung entspricht eine Wärmetönung von 23 cal/Mol; die von festem Benzylalkohol hat ein flaches Maximum zwischen 150 u. 200° K, das die reguläre Kurve um 40% übersteigt u. einer Umwandlungswärme von 160 cal/Mol entspricht. Ferner werden folgende *Schmelzwärmen* in cal/g bei den eingeklammerten FF. gemessen: *Nitrobenzol* 23,53 (278,8° K), *Thiophenol* 24,90 (258,2° K), *Benzylalkohol* 19,83 (257,6° K), *Pyridin* 24,99 (231,1° K), *Chinolin* 19,98 (258,4° K). Die *Entropien* S^0_{298} werden für die 8 organ. Stoffe berechnet u. mit den aus empir. Beziehungen erhaltenen in guter Übereinstimmung gefunden. Ferner wird für alle gemessenen Stoffe außer Thiophenol die *freie Energie der Bldg.* ΔF^0_{298} mit Hilfe der vorliegenden Verbrennungswärmen berechnet. S^0_{298} in cal/Grad/Mol u. ΔF^0_{298} in kcal/Mol (eingeklammert) betragen für: *Triphenylbenzol* 87,8 (115,1), *Nitrobenzol* 53,6 (33,9), *Thiophenol* 52,6 (—), *Benzylalkohol* 51,8 (—8,1), *Phthalsäure* 49,7 (—143,6), *Phthalsäureanhydrid* 42,9 (—79,8), *Pyridin* 42,8 (37,3), *Chinolin* 51,9 (63,2). (J. Amer. chem. Soc. **58**. 398—401. März 1936. Stanford Univ., Calif., Dept. of Chem.) BANSE.

D₄. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

A. A. Petrow, *Über die Halogenalkoxylierung ungesättigter Verbindungen. Jodhydrinbildung und Jodalkoxylierung ungesättigter Verbindungen.* Durch Eintragen von Jod in das Gemisch einer wss. Suspension von HgO u. einer äth. Lsg. von *Pseudobutylen* (I) bei —6 bis —10° unter Schütteln wurde das *Pseudobutylenjodhydrin*, $CH_3 \cdot CHJ \cdot CHOH \cdot CH_3$, Kp.$_{12}$ 84°, D.$^{15}_{15}$ 1,7980, $n_D^{15} = 1{,}5390$ als unbeständiges schweres Öl erhalten. Daraus mit CH_3COCl oder direkt aus I, Ag-Acetat u. Jod in absol. Ä. *2-Acetoxy-3-jodbutan*, $CH_3CHJ \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CH_3$, Kp.$_{12}$ 84—85°, D.$^{15}_{15}$ 1,5965, $n_D^{15} = 1{,}4955$. — Im Gegensatz zum Jodhydrin selbst, stellen die *Äther* desselben relativ beständige Verbb. dar, deren Stabilität mit steigendem Mol.-Gew. der Alkohole sinkt. Es wurde ein neues Verf. zu ihrer Darst. durch Anlagerung der nach

$$1.\ HgO + ROH \rightleftharpoons Hg(OH)(OR);\ Hg(OH)(OR) + J_2 \rightarrow Hg(OH)J + ROJ;$$
$$2\ Hg(OH)J \rightarrow HgO + HgJ_2 + H_2O \quad \text{oder}$$
$$2.\ HgO + 2\ J_2 \rightarrow HgJ_2 + J_2O;\ J_2O + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OJ + HOJ$$

gebildeten *Alkylester der unterjodigen Säure* an ungesätt. Verbb., speziell I, ausgearbeitet (Jodalkoxylierung). An Stelle von HgO kann auch Ag_2O verwendet werden. Die Methode ist einfach u. liefert ca. 80% Ausbeute. Z. B. wird I bei —6° bis —10° in dem betreffenden A. gel., nachdem darin vorher die berechnete Menge frisch gefälltes HgO suspendiert worden war, u. portionsweise unter Schütteln mit Jod versetzt, HgJ_2 abfiltriert, das Filtrat mit W. 3-fach verd., der Äther abgetrennt, in Ggw. geringer Mengen Alkali mit W.-Dampf dest. u. nach dem Trocknen über $CaCl_2$ fraktioniert. Bei wasserunl. Alkoholen werden äth. Lsgg. verwandt. Die Abspaltung von HJ aus den *Alkyläthern der Jodhydrine* liefert die außerordentlich säureempfindlichen *Enoläther der aliphat. Ketone.*

Versuche. *2-Methoxy-3-jodbutan*, $CH_3CHJ \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_3$, Kp.$_{750}$ 158—159°, Kp.$_{12}$ 53—54°, $D.^{15}_{15}$ 1,5980, n_D^{15} = 1,5025. Daraus mit wss. Alkali, Ag-Acetat oder -Hydrat *2,3-Butandiolmethyläther*, mit alkoh. Lauge *2-Methoxybuten-2*, $CH_3 \cdot C(OCH_3) = CH \cdot CH_3$, Kp. 72—74°, $D.^{15}_{15}$ 0,8054, n_D = 1,4070, das mit verd. Mineralsäuren augenblicklich *Methyläthylketon* + CH_3OH gibt. — *2-Äthoxy-3-jodbutan*, $CH_3CHJ \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_3$, Kp.$_{750}$ 170—172° (Zers.), Kp.$_{12}$ 59—60°, $D.^{15}_{15}$ 1,5331, n_D^{15} = 1,4966. Daraus mit *Piperidin* in Bzl. die *Verb.* $CH_3 \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot CH(OC_2H_5)CH_3$, mit alkoh. Alkali das *2-Äthoxybuten-2*, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5) = CH \cdot CH_3$, Kp. 40—43°, $D.^{15}_{15}$ 0,8086, n_D = 1,4065. — *2-Isopropoxy-3-jodbutan*, $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH[OCH(CH_3)_2]CH_3$, Kp.$_{12}$ 66 bis 70,5°, $D.^{15}_{15}$ 1,4927, n_D^{15} = 1,4980. Der daraus erhaltene *Butenolisopropyläther*, Kp. 106—108°, $D.^{15}_{15}$ 0,8211 riecht schwach nach Campher. — *2-Isobutoxy-3-jodbutan*, $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH[OCH_2CH(CH_3)_2] \cdot CH_3$, Kp.$_{12}$ 79—82°, $D.^{15}_{15}$ 1,3775, n_D^{15} = 1,4810. Die HJ-Abspaltung verläuft hier besonders leicht unter Bldg. des *2-Isobutoxybuten-2*, Kp. 131—132°, $D.^{15}_{15}$ 0,8053, n_D^{15} = 1,4188. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **4** (66). 1217—23. Woronesh, Univ.) Bersin.

M. W. Lichoscherstow und **S. W. Alexejew**, *Butandiol-2,3 und seine Derivate.* II. *Äther des Pseudobutylenchlorhydrins.* (I. vgl. C. **1934**. II. 1437.) *Äther* des *Pseudobutylenchlorhydrins* ließen sich am zweckmäßigsten durch Einw. von *Pseudobutylen* auf Lsgg. von Alkylhypochloriten in den entsprechenden Alkoholen, Verdünnung mit W., Abtrennen usw. erhalten. Die entsprechenden *Methyl-* u. *Äthyläther* konnten auf diesem Wege nur schwer von dem als Nebenprod. entstehenden *Dichlorid* getrennt werden; sie wurden daher durch mehrtägige Einw. von *Dichlorharnstoff* auf eine Lsg. von *Pseudobutylen* in einem großen Überschuß des betreffenden Alkohols erhalten. Der *Amyläther* des *Pseudobutylenchlorhydrins* wurde durch Fraktionierung des gesamten Rk.-Gemisches erhalten. — Die Äther sind farblose Fll. von eigenartigem, zum Teil angenehmem Geruch; sie liefern mit alkoh. Alkali bzw. Alkalialkoholat *Enoläther* des *Methyläthylketons* (vgl. Petrow, vorst. Ref.), mit wss. Alkali *Butandiol-2,3-monoäther.* In letzterem Falle wurden die Äther der höheren Alkohole schneller hydrolysiert.— $CH_3CHCl \cdot CH(OCH_3)CH_3$, Kp. 116°, $D.^{15}_{4}$ 1,0230, n_D^{14} = 1,4225. — $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(OC_2H_5)CH_3$, Kp. 122—124°, $D.^{15}_{4}$ 0,9812, n_D^{14} = 1,4260. — $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH \cdot [OCH(CH_3)_2] \cdot CH_3$, Kp. 130—131°, $D.^{15}_{4}$ 0,9661, n_D^{14} = 1,4298. — $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(OCH_2CH_2CH_3) \cdot CH_3$, Kp. 136—138°, $D.^{15}_{4}$ 0,9848, n_D^{14} = 1,4285. — $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH[OCH_2CH_2CH(CH_3)_2] \cdot CH_3$, Kp. 176—178°, $D.^{15}_{4}$ 0,9224, n_D^{14} = 1,4245. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **4** (66). 1279—82. Woronesh, Univ.) Bersin.

A. N. Nessmejanow und **E. I. Kahn**, *Neue Methode zur Synthese von Carbonsäurefluoriden.* In Anbetracht der starken Giftwrkg. des *Acetylfluorids* (I) gegenüber Körnerschädlingen, die selbst diejenige von HCN bzw. Äthylenoxyd um das Mehrfache übertrifft, wurde nach einem bequemen Verf. zur Darst. von Carbonsäurefluoriden gesucht. Auf Grund der relativ hohen Löslichkeit des KF in Eg. wurde die Umsetzung mit verschiedenen Säurechloriden durchgeführt; das einzige Rk.-Prod. war I, da nach $RCOOH + R'COX \rightarrow RCOX + R'COOH$ beim Erwärmen stets die leicht flüchtige Komponente entfernt wird. Zweckmäßigerweise wurde *Benzoylchlorid* (1.) oder *Benzotrichlorid* (2.) verwandt. Wertvoll erscheint die Verwendung der freien Säuren u. die Möglichkeit zur Benutzung von Glasapp. Deshalb gelang auch die Darst. von *Formylfluorid* durch Einw. von C_6H_5COCl auf eine Lsg. von KF in Ameisensäure.

1. $RCOOH + C_6H_5COCl \rightarrow RCOCl + C_6H_5COOH$; $RCOCl + KF \rightarrow RCOF + KCl$ oder $C_6H_5COCl + KF \rightarrow C_6H_5COF + KCl$; $C_6H_5COF + RCOOH \rightarrow C_6H_5COOH + RCOF$
2. $RCOOH + C_6H_5CCl_3 + KF \rightarrow RCOF + C_6H_5COCl + KCl$ oder
$2\,RCOOH + C_6H_5CCl_3 + 2\,KF \rightarrow 2\,RCOF + C_6H_5COOH + HCl + 2\,KCl$.

Versuche. *Acetylchlorid* wurde erhalten durch Umsetzung von Eg. oder Acetanhydrid mit Benzoylchlorid bzw. Benzotrichlorid. — *Acetylfluorid* (I), Kp. 20—22°, wurde durch Einw. von 1. Acetylchlorid auf KF in Eg., 2. Benzoylchlorid auf KF in Eg., 3. Benzotrichlorid auf KF in Eg. gewonnen. *Chloracetylfluorid*, Kp. 74—76°, aus Monochloressigsäure, KF u. Benzoylchlorid. Ausbeute 30%. — *Formylfluorid*, HCOF, $Kp._{750}$ 26°. Durch Einw. von C_6H_5COCl auf KF in wasserfreier Ameisensäure neben beträchtlichen Mengen CO. Wird durch Alkali sofort zu Fluorid + Formiat zers. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **4** (66). 1243—46. Inst. f. Düngemittel u. Insektofungicide.) Bers.

A. N. Nessmejanow und **E. I. Kahn**, *Formylfluorid.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Eigg. dieses einzigen einigermaßen beständigen Formylhalogenids beschrieben. Bei Kühlung mit festem CO_2 läßt sich die farblose bewegliche Fl. von eigenartigem Geruch tagelang aufbewahren; $D.^{-30}_4$ 1,195, $D.^{-26}_4$ 1,160, $D.^0_4$ 1,099. Der Dampf ist monomolekular. Bei Zimmertemp. findet ein allmählicher Zerfall zu CO u. HF statt; Glas spielt hierbei keine Rolle, da die Zers. gleich schnell auch in paraffinierten Gefäßen vor sich geht. In W. ist HCOF sll. Mit A. entsteht quantitativ *Äthylformiat* (? im Original Äthylacetat, d. Ref.), mit α-Naphthylamin *α-Formnaphthalid.* HCOF ist l. in Ä., Essigester, Aceton, Chlf., unl. in Bzl., CCl_4. Es löst etwas Jod mit schwach gelber Farbe u. festes CO_2; NaCl, NaF, KF, Naphthalin, Zucker lösen sich nicht. Gegenüber Insekten ist das HCOF 3-mal giftiger als Chlorpikrin u. ca. 10-mal giftiger als HCN bzw. Äthylenoxyd, ohne für den Menschen die gleiche Giftigkeit zu besitzen. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **4** (66). 1247—49.) Bersin.

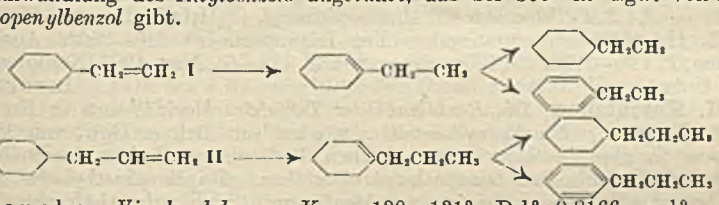
A. Korolew und **E. Rostowzewa**, *Über Diacetyltoluylendiamin-(2,6). Bemerkung zur Abhandlung von Green und Lawson: The ortho- and para-nitro-derivatives of orthotoluidine.* Wird das bei der techn. Herst. von 2,4-Dinitrotoluol aus techn. o- u. p-Nitrotoluolgemisch entstehende, nicht krystallisierte Prod. mit Zn + HCl reduziert u. das entstandene Amingemisch aus der alkal. gemachten Lsg. mit Bzl. extrahiert, nach Abdest. des Lösungsm. acetyliert u. bei gewöhnlicher Temp. mittels A. zerlegt, so erhält man neben Diacetyltoluylendiamin-(2,4) eine Substanz $C_{11}H_{14}O_2N_2$ vom F. 309—311°, die nach Verseifung mit 10%ig. HCl eine mit Toluylendiamin-(2,6) ident. Base vom F. 103—104° ergibt. Da auch aus 2,6-Dinitrotoluol hergestelltes *Diacetyltoluylendiamin-(2,6)* (I) bei F. 311° schm., ist der von Green u. Lawson (J. chem. Soc. London **59** [1891]. 1017) für diese Verb. angegebene F. 202° in der Literatur in F. 310—311° (korr.) zu berichtigen. Die Löslichkeit in 100 ccm 95%ig. A. beträgt für I ungefähr 0,1 g, für Diacetyltoluylendiamin-(2,4) ungefähr 1,0 g. (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. 640. 4/3. 1936. Moskau, Lab. d. Woroschilow-Inst. f. Halbfabrikate u. Farbstoffe.) Pangritz.

G. H. Young, **W. J. Keith** und **A. P. Honess**, *Krystallographische Untersuchungen über gewisse p-Toluolsulfonamide.* III. *Stickstoffsubstituierte Sulfon-p-toluidide.* (II. vgl. C. **1936**. I. 2922.) *p-Toluolsulfon-N-methyl-p-toluidid.* Aus Methanol-Äthylacetat (1 : 2) nach der c-Achse gestreckte Prismen. Monoklin-prismat.; $a:b:c$ = 0,5479 : 1 : 0,6856; $\beta = 84^0\ 16'$. — *p-Toluolsulfon-N-äthyl-p-toluidid.* Aus Methanol-Äthylacetat (3 : 1) rhomb. Prismen der rhomb.-bipyramidalen Klasse. $a:b:c$ = 1,4582 : 1 : 0,7505. — *p-Toluolsulfon-N-isopropyl-p-toluidid.* Aus Methanol-Äthylacetat (1 : 1) in pyramidal ausgebildeten Krystallen. Monoklin-prismat.; $a:b:c$ = 1,3832 : 1 : 0,9413; $\beta = 85^0\ 34'\ 30''$. — *p-Toluolsulfon-N-isobutyl-p-toluidid.* Aus Methanol-Äthylacetat (3 : 1) in dicken monoklinen Platten. Monoklin-prismat.; $a:b:c$ = 1,6192 : 1 : 1,4722; $\beta = 75^0\ 15'\ 40''$. — *p-Toluolsulfon-N-n-amyl-p-toluidid.* Aus Methanol dicke monokline Platten. Monoklin-prismat.; $a:b:c$ = 1,6674 : 1 : 0,6139; $\beta = 75^0\ 18'$. — *p-Toluolsulfon-N-isoamyl-p-toluidid.* Aus Methanol-Äthylacetat (1 : 1) dicke monokline Platten. Monoklin-prismat.; $a:b:c$ = 0,6000 : 1 : 0,9275; β = 61° 56′ 30″. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **93**. 107—12. Jan. 1936. Pennsylvania State Coll.) Skaliks.

Louis Hunter und **John A. Marriott**, *Substituierte Cyclohexylnitrite.* Diese wurden wie folgt dargestellt: Entsprechenden Alkohol mit wss. $NaNO_2$-Lsg. (geringer Überschuß) vermischt, unter Schütteln u. Kühlen berechnete Menge ca. 50%ig. H_2SO_4 zugegeben, nach Verdünnen Nitritschicht abgetrennt, gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet u. dest. Ausbeute prakt. quantitativ. — *Cyclohexylnitrit*, $C_6H_{11}O_2N$, $Kp._{10}$ 31°, $D.^{25}_4$ 0,9840, n_D^{18} = 1,4372, hellgelb, charakterist. riechend. Zers. sich freiwillig unter

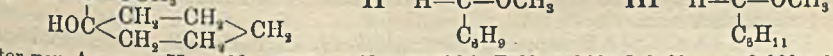
Bldg. von *Adipinsäure*, deren Krystalle sich nach 1 Woche abzusetzen beginnen. — Die folgenden Substitutionsprodd. sind dagegen mindestens 6 Monate beständig. *2-Methyl-*, $C_7H_{13}O_2N$, Kp.$_{10}$ 42°, D.$^{25}_4$ 0,9607, $n_D^{14} = 1,4402$. *3-Methyl-*, $C_7H_{13}O_2N$, Kp.$_{12}$ 45°, D.$^{25}_4$ 0,9510, $n_D^{13,5} = 1,4416$. *4-Methyl-*, $C_7H_{13}O_2N$, Kp.$_{14}$ 45°, D.$^{25}_4$ 0,9645, $n_D^{14,5} = 1,4427$. *2-Chlor-*, $C_6H_{10}O_2NCl$, Kp.$_{12}$ 71°, D.$^{25}_4$ 1,1550, $n_D^{12,5} = 1,4739$. *1-Methyl-*, Kp.$_{12}$ 46°. *2-Brom-*, Kp.$_{10}$ 87°. *1-Äthyl-*, Kp.$_{15}$ 63°. — *2-Jod-*, Kp.$_{20-25}$ 110 bis 117° (Zers.), zers. sich schnell zu Stickoxyden u. schwarzem Rückstand. *1-Phenyl-* zers. sich bei der Dest. unter 10 mm. — *2-Bromcyclohexanol*, $C_6H_{11}OBr$. 240 g HgO u. 80 g Br abwechselnd in 800 ccm Eiswasser eingetragen, HOBr-Lsg. schnell filtriert u. allmählich unter Kühlen u. Schütteln zu 40 g Cyclohexen bis zur positiven Jodstärkerk. gegeben, dann mit Dampf dest. usw. Kp.$_{18}$ 103—104°, schwere, zersetzliche Fl. (J. chem. Soc. London **1936**. 285—86. Febr. Leicester, Univ.) Lindenbaum.

R. J. Lewina und **F. F. Zurikow**, *Die katalytische Umwandlung von Vinylcyclohexan, Allylcyclohexan und Allylbenzol.* *Vinylcyclohexan* (I) liefert beim Überleiten über Pd bei 200° ein Gemisch von *Äthylbenzol* u. *Äthylcyclohexan*, vermutlich über intermediär gebildetes *Äthylcyclohexen*. Analog liefert *Allylcyclohexan* (II) über *Propylcyclohexen* ein Gemisch von *Propylbenzol* u. *Propylcyclohexan*. Als Basis für eine derartige primäre Verlagerung der Doppelbindung in der Seitenkette wird die Kontaktumwandlung des *Allylbenzols* angeführt, das bei 300° in Ggw. von Pd fast reines *Propenylbenzol* gibt.



Versuche. *Vinylcyclohexan*, Kp.$_{749}$ 130—131°, D.$^{19}_4$ 0,8166, $n_D^{19} = 1,4550$. Durch HJ-Abspaltung aus *Cyclohexyläthyljodid*, Kp.$_4$ 87°, D.$^{20}_4$ 1,4580, $n_D^{20} = 1,5275$ mittels Chinolin. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. SserA. Shurnal obschtschei Chimii] **4** (66). 1250—57. Moskau.) Bersin.

P. A. Levene und **Stanton A. Harris**, *Die konfigurative Beziehung von Methylcyclohexylcarbinol zu Methylhexylcarbinol.* (Vgl. C. **1936**. I. 3993.) Der früher mittels einer indirekten Methode gezogene Schluß auf die Konfiguration des Methylcyclohexylcarbinols wurde durch direkte Synthese bestätigt. Der Gang ist durch folgende Stufen gek.: (—)-Äthyllactat → (—)-α-Methoxypropionsäureäthylester → (+)-*1-(α-Methoxyäthyl)-cyclohexanol-(1)* (I) → (—)-*Methylcyclohexenylcarbinolmethyläther* (II) → (+)-*Methylcyclohexylcarbinolmethyläther* (III). — I, $C_9H_{18}O_2$, aus (—)-α-Methoxypropionsäureester mit Pentamethylendimagnesiumbromid. Kp.$_{22}$ 99—104°, D.$^{20,5}_4 = 0,966$, $n_D^{25} = 1,4544$; $[\alpha]_D^{20,5} = +7,65°$ (ohne Lösungsm.). — II, $C_9H_{16}O$, aus der Na-Verb. von I mit CS_2, Umwandlung des Xanthogenats in den Methylester u. therm. Zers. desselben bei 170—200°. Kp. 168—171°; D.$^{23}_4$ 0,883; $n_D^{25} = 1,4522$; $[\alpha]_D^{23} = -12,43°$ (ohne Lösungsm.). III, $C_9H_{18}O$, durch katalyt. Hydrierung von II in Eg. mit Pt-Oxydkatalysator von Adams. Kp. 168—171°; $n_D^{25} = 1,4385$; D.$^{23}_4$ 0,860; $[\alpha]_D^{23} = +2,93°$ (ohne Lösungsm.). Ein aus Acetaldehyd u. Cyclohexylmagnesiumbromid synthetisiertes *rac. Methylcyclohexylcarbinol* lieferte bei der Spaltung in die opt. Antipoden über den Phthalsäurehalbester u. dessen Brucinsalz ein (+)-Carbinol von $[\alpha]_D^{18} = +5,50°$; $n_D^{25} = 1,4649$, dessen Methylierung ein Präparat von III mit Kp. 170—171°, $n_D^{25} = 1,4398$, D.$^{23}_4$ 0,867, $[\alpha]_D^{23} = +7,90°$ ergab. (J. biol. Chemistry **113**. 55—59. Febr. 1936. New York, Rockefeller Inst. f. Med. Res.) Ohle.



H. C. Yuan und **Mu Tsao**, *Notiz über die Ullmannsche Reaktion.* Durch Erhitzen von *3-Brom-4-jod-5-nitrotoluol* (I) mit Naturkupfer C ohne Lösungsm. wurde nicht das erwartete Diphenylderiv., sondern mit 30% Ausbeute *3-Brom-5-nitrotoluol* erhalten. Offenbar wird unter der katalyt. Wrkg. des Cu ein Teil des I dehydriert u. durch den gebildeten H ein anderer Teil reduziert. Als aber die Rk. in einem Lösungsm. (Nitrobenzol) ausgeführt wurde, erfolgte n. Bldg. des Diphenylderiv. mit guter Ausbeute.

Beim *2,4-Dichlor-6-nitrojodbenzol* (II) verlief die Rk. ohne u. mit Lösungsm. n. Folglich ist anzunehmen, daß im Falle I die Dehydrierung an der CH_3-Gruppe stattfindet. Ähnliche, aber nicht weiter beachtete Fälle von anormaler Ullmann-Rk. vgl. Scholl (Ber. dtsch. chem. Ges. **40** [1907]. 1697).

Versuche. *3-Brom-4-amino-5-nitrotoluol.* 160 g 3-Brom-4-acetamino-5-nitrotoluol mit 800 ccm verd. H_2SO_4 (3 Voll. H_2SO_4, 2 Voll. W.) bis zur Lsg. auf W.-Bad gerührt, nach Erkalten in 4 l W. filtriert. Aus 60%ig. Essigsäure gelbe Prismen, F. 54 bis 55°. — *3-Brom-4-jod-5-nitrotoluol* (I), $C_7H_5O_2NBrJ$. Voriges in konz. HCl diazotiert, in wss. KJ-Lsg. eingerührt, 30 Min. gekocht, erstarrtes Öl abgesaugt, mit $NaHSO_3$-Lsg. u. W. gewaschen. Aus A. goldgelbe Prismen, F. 82—83°. — *3-Brom-5-nitrotoluol*, $C_7H_6O_2NBr$. 20 g I auf 230° erhitzt, 20 g Cu in 30 Min. eingerührt (Temp. 230—250°), noch 20 Min. erhitzt, mit h. Bzl. extrahiert, Filtrat verdampft, dunklen, amorphen Rückstand sublimiert. Hellgelbe Platten, F. 80—82°. — Andere Darst.: 5 g 3-Brom-4-amino-5-nitrotoluol in Gemisch von 50 ccm A. u. 10 ccm konz. H_2SO_4 gel., bei unter 10° wss. Lsg. von 3 g $NaNO_2$ eingerührt, nach Zusatz von 1 g Cu vorsichtig bis zur beendeten N-Entw., dann stärker erwärmt, h. filtriert, Nd. sublimiert. — *2,2'-Dibrom-4,4'-dimethyl-6,6'-dinitrodiphenyl*, $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$. 40 g I in 200 ccm Nitrobenzol gekocht, in ca. 2 Stdn. 40 g Cu eingerührt, noch ½ Stde. gerührt, h. abgesaugt, mit Essigester nachgewaschen, Filtrat mit Dampf dest. Aus Essigester gelbe, körnige Krystalle, F. 195 bis 196°. — *2,4,2',4'-Tetrachlor-6,6'-dinitrodiphenyl*, $C_{12}H_4O_4N_2Cl_4$. Aus II (dieses vgl. C. **1935**. II. 2046) wie vorst. oder ohne Lösungsm. bei 220—250°. Aus A. gelbe Blättchen, F. 128—129°. (J. Chin. chem. Soc. **3**. 358—64. Nov. 1935. Nanking, National Central Univ.) Lindenbaum.

L. I. Kaschtanow, *Die Reaktionen der Titantetrachloridätherate in Benzol.* (Vgl. C. **1933**. II. 2512.) *Benzhydryläthyläther* reagiert mit Bzl. in Ggw. von $TiCl_4$ unter Bldg. von *Triphenylmethan*; unter gleichen Bedingungen liefert der *α-Dinaphthylcarbinoläthyläther* mit Bzl. *Dinaphthylphenylmethan. Triphenylmethyläther* zerfällt in Bzl. in Ggw. von $TiCl_4$; nach der Zers. mit Alkali wurde Triphenylmethylcarbinol erhalten. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **4** (66). 1204—05. Moskau.) Bersin.

Harry F. Miller und **G. Bryant Bachman**, *Höhere benzenoide Kohlenwasserstoffe. II. Die isomeren Bromfluorenone.* (I. vgl. C. **1935**. II. 364.) Von den vier möglichen Monobromfluorenonen ist nur die 2-Bromverb. leicht zugänglich, das 1- u. 3-Isomere wurde nur in kleiner Menge auf schwierigem Wege (vgl. Montagne u. Van Charante, Rec. trav. chim. **32** [1913]. 164) erhalten u. die Darst. des 4-Isomeren wurde noch nicht beschrieben. Vff. berichten nun über die Darst. von 3- u. 4-Bromfluorenon durch Kernsynthese, die diese Verbb. leichter zugänglich machen u. zugleich ihre Struktur sicherstellen sollte. Unter den zur Darst. von substituierten Fluorenonen zur Verfügung stehenden Methoden wurde hierzu die Dehydratisierung von o-Carboxydiphenylderivv. u. die Kupplung von diazotierten o-Aminobenzophenonderivv. angewandt (Formelübersicht der durchgeführten Rkk. siehe Original). *3-Bromfluorenon* wurde aus Phthalsäureanhydrid (5 Stufen) in 55%ig., aus Anthranilsäure (4 Stufen) in 21%ig. Ausbeute erhalten. *4-Bromfluorenon* entstand aus Bromphthalsäureanhydrid (5 Stufen) in 25%ig., aus o-Jodbrombenzol u. o-Jodbenzoesäuremethylester (2 Stufen) in 14%ig. Ausbeute; letztere Synthese ist prakt. von geringem Wert. 4-Bromfluorenon dürfte leichter durch Oxydation des leicht darzustellenden 4-Bromfluorens (siehe folgendes Ref.) zugänglich sein.

Versuche. *2-[4-Brombenzoyl]-benzoylchlorid*, $C_{14}H_8O_2BrCl$, aus Phthalsäureanhydrid u. Brombenzol (+ $AlCl_3$) dargestellte 2-[4-Brombenzoyl]-benzoesäure, F. 171 bis 172°, mit PCl_5 in Bzl. umgesetzt, Nadeln, F. 162—163°. — *2-[4-Brombenzoyl]-benzamid*, $C_{14}H_{10}O_2NBr$, aus vorigem mit fl. NH_3 im Dewar-Gefäß, aus Xylol-Aceton (10:1) federartige Nadeln, F. 184,5—185,0°. — *2-[4-Toluolsulfonamido]-benzoylchlorid*, aus Anthranilsäure über ihr p-Toluolsulfanilid (F. 217—218°) mit PCl_5, F. 129°. — *2-[4-Brombenzoyl]-anilin*, $C_{13}H_{10}ONBr$, gelbe Nadeln, F. 108°, 1. aus vorvorigem durch Hofmannschen Abbau, neben unverändertem Amid wurde 2-[4-Brombenzoyl]-benzoesäure isoliert, 2. aus vorigem mit Brombenzol (+ $AlCl_3$) u. Verseifen des Sulfonamids mit konz. H_2SO_4-Eisessig, 3. aus 2-[Brombenzoyl]-benzoesäure nach Oesterlin (C. **1932**. II. 2448) in schlechter Ausbeute; in der Hauptsache entstand das Dimorphe der Ausgangssäure, F. 158°, nach Wiedererstarren F. 173°. — *3-Bromfluorenon*, $C_{13}H_7OBr$, Sulfat des vorigen diazotiert, Lsg. allmählich erwärmt u. nach 3-std. Stehen filtriert, Filterrückstand mit 5%ig. NaOH erwärmt, hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 162°.

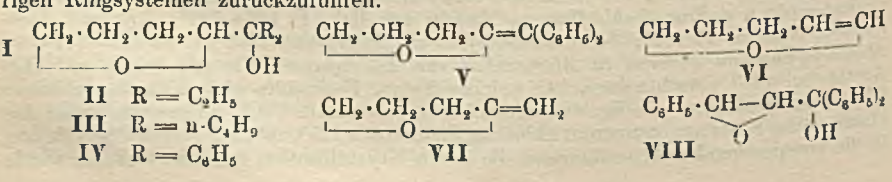
— *2-Benzoyl-6-brombenzoylchlorid*, $C_{14}H_8O_2ClBr$, aus 2-Benzoyl-6-brombenzoesäure (aus Bromphthalsäureanhydrid u. Bzl. + $AlCl_3$) mit PCl_5 in Bzl., hellbraune Prismen, F. 119 bis 120°. — *2-Brom-6-benzoylbenzamid*, $C_{14}H_{10}O_2NBr$, durch Erhitzen des vorigen mit $(NH_4)_2CO_3$. Nadeln aus Xylol, F. 135—140°. — *2-Brom-6-benzoylanilin*, $C_{13}H_{10}ONBr$, durch Hofmannschen Abbau des vorigen, aus A. F. 128—130°; als Nebenprod. 2-Brom-6-benzoylbenzoesäure. — *2-Brom-2'-carboxydiphenyl*, $C_{13}H_9O_2Br$, aus o-Jodbenzoesäuremethylester u. o-Bromjodbenzol + Cu-Pulver nach Kleiderer u. Adams (C. **1933**. II. 3693) u. Verseifung mit 10%ig. NaOH, Krystalle aus 80%ig. Essigsäure, die sich beim Stehen dunkel färben, F. 186—187°; als Nebenprod. Diphensäure, F. 227°. — *4-Bromfluorenon*, $C_{13}H_7OBr$, 1. aus vorvorigem durch Diazotierung des Sulfats usw. wie oben, 2. aus vorigem mit konz. H_2SO_4, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 190 bis 191°. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 2443—46. Dez. 1935. Columbus, Ohio, Stanford Univ.) Schicke.

Harry F. Miller und **G. Bryant Bachman**, *Höhere benzenoide Kohlenwasserstoffe. III. Die isomeren Monobrom-9-fluorenole und Monobromfluorene.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Red. von Bromfluorenonen mit Zn-Staub u. alkoh. NH_3 führt zu den entsprechenden Brom-9-fluorenolen, deren Red. zu den Bromfluorenen jedoch wegen der Labilität des Br-Atoms, besonders in der 3-Stellung, nicht immer einfach ist. So liefert 3-Brom-9-fluorenol mit HJ-P lediglich Fluoren. Im Vergleich zur relativ großen Stabilität des Br in der 2-Stellung tritt die Labilität des Br in der 3-Stellung besonders in Erscheinung u. dieses unterschiedliche Verh. erinnert an einen ähnlichen Gegensatz im Falle des 1- u. 2-Bromnaphthalins. Red. der Bromfluorenone nach Clemmensen führt glatt, auch im Falle der 3-Bromverb., zu den Bromfluorenen. Von den 5 möglichen Isomeren wurde bisher nur 2-Bromfluoren (Courtot u. Vignati, C. **1927**. I. 1835) u. 9-Bromfluoren (Wanscherdt, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** [1926]. 2092) dargestellt; *3- u. 4-Bromfluoren* wurden nun durch Red. der in vorst. Ref. beschriebenen Bromfluorenone erhalten. Da die Struktur der isomeren Bromfluorene durch Kernsynthese feststeht, wurde die Mercurierung von Fluoren, durch Erhitzen mit Hg-Acetat, untersucht, wobei die Angriffsstelle des Hg durch Überführung des oder der erhaltenen Prodd. in Bromfluorene festzustellen war. Bekanntlich greift Mercurierung häufig nicht an der gleichen Stelle an wie Halogene, HNO_3, H_2SO_4 usw.; letztere Reagenzien substituieren beim Fluoren zunächst die 2-, dann die 7-Stellung. Die Mercurierung von Fluoren wurde bereits von Goswami u. Das-Gupta (C. **1931**. II. 3477) beschrieben, doch wurde die Struktur des Rk.-Prod. nicht ermittelt. Vff. stellten fest, daß in Ggw. von Essigsäure Mercurierung vorherrschend in der 4-Stellung erfolgt, in Abwesenheit von Lösungsmm. wird auch das 3-Isomere gebildet. Aus dem Rk.-Prod. wird mit alkoh. $CaCl_2$ u. nachfolgender Bromierung des Fluorenmercurichlorids 4-Bromfluoren in guter Ausbeute erhalten, 3-Bromfluoren ist in gleicher Weise darstellbar. Die Ansichten von Conant u. Wheland (C. **1932**. I. 2579) bzw. Gilman u. Young (C. **1934**. II. 1125) über die Metallierung von KW-stoffen treffen im Falle des Fluorens nicht zu, da sonst Mercurierung in der 9-Stellung zu erwarten wäre. Durch Sättigen der Brom-9-fluorenole in alkoh. Lsg. mit HBr oder HCl wurden die entsprechenden *x-9-Dibrom-* u. *x-Brom-9-chlorfluorene* (x = 2, 3 u. 4) erhalten.

Versuche. *Reduktion der Bromfluorenone zu Bromfluorenolen.* 4-Bromfluorenon mit Zn-Staub u. konz. NH_4OH in A. reduziert lieferte *4-Bromfluorenol*, federartige Nadeln aus Bzl., F. 149—150°; *2-Bromfluorenol*, federartige Nadeln, F. 130°; *3-Bromfluorenol*, Platten, F. 142—145°. — *Reduktion der Bromfluorenole zu Bromfluorenen.* Aus 2-Bromfluorenol durch Red. mit rotem P-J_2 in Eg. (+ wenig W.). *2-Bromfluoren*, Platten aus A., F. 110°. — *Reduktion der Bromfluorenone zu Bromfluorenen.* 3-Bromfluorenon lieferte nach Clemmensen reduziert *3-Bromfluoren*, Nadeln aus A., F. 90 bis 91°; *4-Bromfluoren*, Nadeln, F. 165°. — *Darst. der x,9-Dibromfluorene.* Durch Sättigen einer Lsg. von 3-Bromfluorenol in A. mit HBr *3,9-Dibromfluoren*, Nadeln, F. 124—125°; *2,9-Dibromfluoren*, Nadeln, F. 107,5—108,5°; *4,9-Dibromfluoren*, Nadeln, F. 194—195°. — *Darst. der x-Brom-9-chlorfluorene.* Aus 4-Bromfluorenol mit HCl analog vorigen *4-Brom-9-chlorfluoren*, Nadeln aus Bzl., F. 141—142°; *2-Brom-9-chlorfluoren*, Nadeln, F. 102°; *3-Brom-9-chlorfluoren*, federartige Nadeln, F. 116—117°. — *Mercurierung von Fluoren in Abwesenheit von Lösungsmm.* Fluoren wurde mit Hg-Acetat bei 145° verschmolzen, bei welcher Temp. Essigsäure abdestillierte, gebildete Fluorenmercuriacetate in Eg. aufgenommen u. mit alkoh. $CaCl_2$ umgesetzt, wobei das Gemisch der Fluorenmonomercurichloride, F. oberhalb 225°, ausfiel. Durch Überführung in die entsprechenden Bromfluorene, die durch Krystallisation getrennt wurden, wurde

gezeigt, daß es sich um ein Gemisch des 3- u. 4-Isomeren etwa im Verhältnis 3 : 1 handelt; das erhaltene Prod. war mit dem von GOSWAMI u. DAS-GUPTA (l. c.) beschriebenen Fluorenmercurichlorid (F. 130—132°, Zers.) nicht ident. — *Bromierung des Gemisches mercurierter Fluorene.* Mercurichloridgemisch in Eg. bromiert, filtriert u. in das h. Filtrat H_2S geleitet, aus dem Filtrat beim Erkalten ausfallenden krystallinen Nd. mit Ligroin-Bzl. (20 : 1) gekocht: aus der Lsg. 4-Bromfluoren (F. 148—149°), unl. Rückstand 3-Bromfluoren (F. 88—94°). — *Mercurierung von Fluoren in Essigsäure* mit Hg-Acetat u. Umsetzen des erhaltenen Prod. mit alkoh. $CaCl_2$ lieferte ein Fluorenmercurichlorid vom F. 235—240° (bei 165° Dunkelfärbung), das, wie Bromierung zeigte, prakt. reines Fluoren-4-mercurichlorid war. — *Bromierung von Fluoren-4-mercurichlorid* wie oben ergab 4-Bromfluoren, F. 145—148°, nach Umkrystallisieren aus Essigsäure Nadeln, gelegentlich auch Platten, F. 165°. — *Oxydation von 3- u. 4-Bromfluoren.* Zur weiteren Bestätigung der Konst. des durch Mercurierung erhaltenen 3- u. 4-Bromfluorens wurden diese durch Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ in Essigsäure in die Bromfluorenone übergeführt. Die erhaltenen Prodd. waren mit den durch Ringsynthese (vgl. vorst. Ref.) dargestellten Bromfluorenonen ident. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 2447—50. Dez. 1935. Columbus, Ohio, Ohio State Univ.) SCHICKE.

A. L. Dounce, Ralph H. Wardlow und **Ralph Connor**, *Darstellung und Reaktionen von tertiären Tetrahydrofurylcarbinolen.* Die Darst. von Tetrahydrofurylcarbinolen (I) ist 1. durch Einw. von GRIGNARD-Reagenzien auf Tetrahydrobrenzschleimsäureäthylester u. 2. durch Rk. von GRIGNARD-Verbb. mit Brenzschleimsäureäthylester u. folgende Hydrierung der erhaltenen Furyldialkylcarbinole möglich. Nach beiden Methoden haben Vff. *Tetrahydrofuryldiäthylcarbinol* (II) u. *Tetrahydrofuryldi-n-butylcarbinol* (III) dargestellt, wobei nach 1 bessere Ausbeuten erzielt wurden. Zur Darst. von Verbb. des Typus IV ist die 2. Methode ungeeignet (vgl. COVERT, CONNOR u. ADKINS, C. **1932**. II. 1770). Dehydratisierung dieser Carbinole erfolgte leicht beim Erhitzen mit $MgSO_4$, hierbei lieferte III ein Isomerengemisch, das durch fraktionierte Dest. nicht getrennt werden konnte, aus IV jedoch wurde *1,1-Diphenyl-2,5-epoxy-1-penten* (V) erhalten, dessen Konst. durch die Isolierung von Benzophenon u. γ-Butyrolacton bei der Hydrolyse des Ozonids bewiesen wird. Während nach PAUL (vgl. C. **1935**. II. 1881 u. früher) bei der katalyt. Dehydratisierung von Tetrahydrofurfurylalkohol bei 370—380° Dihydropyran (VI) gebildet wird, wurde ein Dihydropyran bei der Dehydratisierung von IV nicht aufgefunden. Ein Vergleich der Eigg. von V mit 2,5-Epoxy-1-penten (VII) (PAUL, l. c.) zeigte bemerkenswerte Unterschiede, so ist V sehr stabil, unzersetzt destillierbar, wird beim Aufbewahren nicht zers. oder polymerisiert u. durch verd. H_2SO_4 nicht verändert, während VII instabil ist, durch verd. Säure hydrolysiert wird, durch den O_2 der Luft angegriffen wird u. nicht in analyt. reiner Form isolierbar war. Die größere Stabilität von V mag auf der Konjugation der olefin. Doppelbindung mit den aromat. Kernen beruhen. Die gute Ausbeute an IV bei der Rk. von C_6H_5MgBr mit Tetrahydrobrenzschleimsäureäthylester zeigt, daß während der Rk. keine bemerkenswerte Spaltung des Tetrahydrofuranringes erfolgt u. auch unter verschärften Bedingungen — 52-std. Kochen von IV mit 3 Äquivalenten C_6H_5MgBr in Xylol — erfolgte keine Spaltung; in 87%ig. Ausbeute wurde lediglich V erhalten. Daß V erst nach Hydrolyse des Rk.-Gemisches gebildet wird, geht aus folgendem hervor: 1. im Dest. tritt erst W. auf, nachdem der größte Teil des Xylols unter gewöhnlichem Druck abdest. ist, 2. α,β-ungesätt. Äther reagieren mit GRIGNARD-Verbb. (unveröffentlichte Verss. von HILL u. TALLMANN) u. 3. wird obiges Rk.-Gemisch 9 Stdn. erhitzt u. Xylol im Vakuum entfernt, so werden neben 76% unverändertem IV nur geringe Mengen an unreinem V erhalten. Die Stabilität von IV gegenüber C_6H_5MgBr ist von Interesse im Vergleich zur Reaktivität von VIII (vgl. KOHLER u. Mitarbeiter, C. **1935**. II. 3907 u. früher u. BACHMANN u. WISELOGLE, C. **1934**. II. 2677), das sowohl Spaltung des Oxydringes wie auch der C-Kette erleidet; das unterschiedliche Verh. der beiden Verbb. ist wohl auf die bekannte verschiedene Stabilität von 3- u. 5-gliedrigen Ringsystemen zurückzuführen.



Versuche. *Tetrahydrobrenzschleimsäureäthylester*, durch Hydrierung von Brenzschleimsäureäthylester mit RANEY-Ni bei 120—130 at, Kp.$_{740}$ 188—190°. — *Furyldiäthylcarbinol*, aus Brenzschleimsäureäthylester mit C_2H_5MgBr in trockenem Ä., Kp.$_{14}$ 92—95°. — *Furyldi-n-butylcarbinol*, analog vorigem, Kp.$_{14}$ 128—131°, n_D^{25} = 1,4703, d_{25}^{25} = 0,9251, M R'$_D$ = 63,30 (ber. 62,29). — *Tetrahydrofuryldiphenylcarbinol* (IV), $C_{17}H_{18}O_2$, aus Tetrahydrobrenzschleimsäureäthylester mit C_6H_5MgBr, aus PAe. (Kp. 60—70°) F. 79—80°. — *Tetrahydrofuryldiäthylcarbinol* (II), $C_9H_{18}O_2$, 1. analog vorigem, 2. durch Druckhydrierung von Furyldiäthylcarbinol (+ RANEY-Ni), Kp.$_{740}$ 200—203°, d_{25}^{25} = 0,9744, n_D^{25} = 1,4552, M R'$_D$ = 44,01 (ber. 44,75). — *Tetrahydrofuryldi-n-butylcarbinol* (III), $C_{13}H_{26}O_2$, entsprechend vorigem nach 1 u. 2, Kp.$_{24}$ 151—152°, Kp.$_{740}$ 251—252°, d_{25}^{25} = 0,9219, n_D^{25} = 1,4543, M R'$_D$ = 62,90 (ber. 63,18). — *1,1-Diphenyl-2,5-epoxy-1-penten* (V), $C_{17}H_{16}O$, durch Erhitzen von IV mit wasserfreiem $MgSO_4$ bis zum Abdest. der theoret. Menge W., nach Krystallisieren aus A. + Tierkohle, A., dann PAe. (Kp. 60—70°) F. 107,5—108,5°, Kp.$_{10}$ 195°; reduziert alkal. $KMnO_4$-Lsg. u. entfärbt Br_2 in CCl_4. — *Ozonolyse von 1,1-Diphenyl-2,5-epoxy-1-penten.* Hydrolyse des aus V in PAe. (Kp. 30° u. Kp. 60—70°, 1 : 1) dargestellten Ozonids mit Superoxol lieferte eine in Ä. unl. Verb. vom F. 210—214° (Zers.), die unter gleichen Bedingungen auch aus asymm. Diphenyläthylen entsteht u. *Benzophenon*, Kp.$_{10}$ 156°, F. 46—48°, Oxim, F. 139—140°. Hydrolyse des durch Einleiten von O_3 in eine CCl_4-Lsg. von V dargestellten Ozonids mit Zn u. W. in Ggw. von Hydrochinon u. $AgNO_3$ (vgl. WHITMORE u. CHURCH, C. **1932**. II. 2621 u. CHURCH, WHITMORE u. MC GREW, C. **1934**. I. 3334) lieferte *Benzophenon* u. *γ-Butyrolacton*, Kp.$_{18-19}$ 92 bis 94°. — *γ-Butyrolacton*, durch Erhitzen von Bernsteinsäureäthylester mit Cu-Cr-Ba-Oxydkatalysator (37 KAF, vgl. CONNOR, FOLKERS u. ADKINS, C. **1932**. I. 2565) auf 250° (10 Stdn.) unter 90—130 at, Kp.$_{18-19}$ 92—94°. — *γ-Oxybuttersäurehydrazid*, $C_4H_{10}O_2N_2$, aus vorigem mit Hydrazinhydrat, aus A. F. 89—90°; daneben in geringer Menge das *Bernsteinsäuredihydrazid*, F. 165—166°, dessen Bldg. zeigte, daß voriges nicht ganz frei von Bernsteinsäurediäthylester war. Das durch Ozonolyse von V erhaltene *γ-Butyrolacton* lieferte ein Hydrazid vom F. 90,5—92°. — Dehydratisierung von III mit $MgSO_4$ + KOH ergab W., ein äther. riechendes Öl, Kp. 40—150° u. einen teerigen Rückstand. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 2556—59. Dez. 1935. Ithaka, New York, Baker Laboratory of Chemistry at Cornell Univ.) SCHICKE.

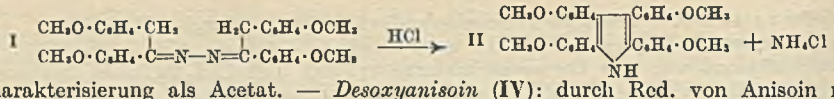
Charles D. Hurd und **M. A. Pollack**, *2,6-Dimethylphenyl-α-naphthylcarbamat.* Das unter den Pyrolyseprodd. des Furfurols aufgefundene Xylenol (vgl. C. **1932**. II. 872) wurde endgültig als 2,6-Dimethylphenol identifiziert. Mit α-Naphthylisocyanat (gleiche Menge; Zusatz eines Tropfens einer Lsg. von Trimethylamin in trockenem Ä.) bildet es *2,6-Dimethylphenyl-α-naphthylcarbamat*, $C_{19}H_{17}O_2N$, aus PAe., dann A. Schuppen vom F. 176,5°, ident. mit einem aus einem verbürgten Xylenolpräparat hergestellten Prod. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 181. Jan. 1936. Evanston, Illinois, Northwestern Univ.) PANGRITZ.

J. K. Jurjew und **F. F. Schenjan**, *Katalytische Hydrierung von Pyrrolhomologen und Dehydrierung ihrer Tetrahydroderivate.* Die nach dem Verf. von ODDO (Ber. dtsch. chem. Ges. **47** [1914]. 2430) erhaltenen *N-Methyl-*, *N-Äthyl-* u. *N-Propylpyrrole* ließen sich bei 160° in Ggw. von Pd-Asbest glatt zu den entsprechenden N-substituierten *Pyrrolidinen* hydrieren. Das *N-Äthylpyrrolidin* von DE JONG u. WIBAUT (C. **1930**. I. 2249) war mit aliphat. Aminen verunreinigt, da bei der Hydrierung nach WILLSTÄTTER u. HATTA Ringsprengung stattfindet, was am Beispiel der Hydrierung des *N,N-Methylendipyrryls* gezeigt werden konnte, wo neben *N-Methylpyrrolidin n-Butylamin* erhalten wurde. *N-Äthylpyrrolidin* gab bei der katalyt. Dehydrierung in Ggw. von Pd-Asbest bei 280—290° neben *N-Äthylpyrrol* auch *α-Äthylpyrrol*. *N-Propylpyrrolidin* ließ sich bei 275° glatt zu *N-Propylpyrrol* dehydrieren.

Versuche. *N-Methylpyrrolidin*, Kp.$_{750}$ 80—81°, n_D^{20} = 1,4311, D.$^{20}_4$ 0,8188; *Pikrat*, F. 224°. — *N-Äthylpyrrolidin*, Kp.$_{747}$ 103,5—104,5°, n_D^{20} = 1,4352, D.$^{20}_4$ 0,8156; *Pikrat*, F. 186°. — *N-Propylpyrrolidin*, Kp.$_{725}$ 127—128,5°, n_D^{20} = 1,4389, D.$^{20}_4$ 0,8172; *Pikrat*, F. 101,5°. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **4** (66). 1258—61. Moskau.) BERSIN.

F. E. King und **G. D. Paterson**, *Tetraanisylpyrrol.* Nach der Methode von ROBINSON u. ROBINSON (C. **1919**. I. 847) zur Darst. von Tetraphenylpyrrol wurde *Tetraanisylpyrrol* (II) aus *Desoxyanisoinazin* (I) dargestellt.

Durch Entmethylierung von II wurde *Tetra-p-oxyphenylpyrrol* (III) als leicht oxydierbare Verb. dargestellt, die nicht in krystallinem Zustand isoliert werden konnte;



Charakterisierung als Acetat. — *Desoxyanisoin* (IV): durch Red. von Anisoin mit $SnCl_2$ u. HCl in A.; *Desoxyanisoinphenylhydrazon*, $C_{22}H_{22}O_2N_2$, aus CH_3OH Nadeln vom F. 79° erhalten. — *Anisyl-p-methoxybenzylketazin* (I), $C_{32}H_{32}O_4N_2$, aus IV in A. mit Hydrazinsulfat in der üblichen Weise. Aus viel Äthylacetat orangegelbe Nadeln, F. 155°. — II ($C_{32}H_{29}O_4N$): Über geschmolzenes I wird bei 170° HCl geleitet; Extraktion mit siedendem Eg., F. aus Eg. 184°. Lösl. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe u. tiefgrünem Reflex. — Mit siedender HJ in CO_2-Atmosphäre wird in $1^1/_2$ Stdn. II völlig zu III entmethyliert; durch Fällen einer Lsg. in Äthylacetat mit PAe. III in Nadeln vom F. 290° (Zers.). Die wegen der leichten Oxydierbarkeit nicht analysenrein zu erhaltende Verb. wurde in die *Acetylverb.*, $C_{36}H_{29}O_8N$, übergeführt; aus Äthylacetat zu Rosetten angeordnete Nadeln, F. 195° (sintern ab 150—160°). Nach Trocknen im Vakuum bei 130° lag der F. bei 195° ohne vorheriges Erweichen. (J. chem. Soc. London **1936**. 400. März. Oxford, Dyson Perrins Lab.) G. P. Wolf.

O. J. Magidson und **A. I. Trawin**, *Über Acridinverbindungen und ihre Antimalariawirkung.* II. *Verbindungen mit Cyan- und Methylmercaptogruppen.* (I. vgl. C. **1936**. I. 2089.) Bei Ersatz des elektropositiven Cl in 6-Stellung in Verb. III der I. Mitt. durch das gleichfalls elektropositive CN wurden hochakt. Stoffe erhalten. Die CN-Gruppe ruft keine besonderen spezif. tox. Eigg. hervor u. verhält sich in biolog. Hinsicht wie ein beständiges organ. Nitril. Substitution der Methoxygruppe in Stellung 2 durch eine Methylmercaptogruppe hatte hinsichtlich der Antimalariawrkg. ein negatives Ergebnis: die Giftwrkg. nahm stark zu, die therapeut. Wrkg. ab. In chem. Beziehung war die Einführung der Thiogruppe in diese Verbb. ohne wesentlichen Einfluß.

Versuche. *3-Chlor-4-methylbenzonitril* (*o-Chlor-p-tolunitril*), F. 45—46°, aus o-Chlor-p-toluidin dargestellt, wurde mittels Dichromat in 70%ig. H_2SO_4 oxydiert zu *2-Chlor-4-cyanbenzoesäure* (I), $C_8H_4O_2NCl$, aus verd. A. (1:1) Nadeln vom F. 170 bis 171°. Daneben entstand in beträchtlicher Menge *3-Chlor-4-methylbenzamid*, C_8H_8ONCl, aus wss. A. Krystalle, F. 173—175°, das mit 25%ig. NaOH in 3-Chlor-p-toluylsäure (F. 195—197°) überging. Unter unzulänglichen Bedingungen entstand beim Vers. zur Herst. von I *2-Chlor-4-carbamidobenzoesäure*, $C_8H_6O_3NCl$, aus wss. Essigsäure Nädelchen, F. 220°, die sich leicht zu einer Chlorterephthalsäure, $C_8H_5O_4Cl$ (F. über 300°) verseifen ließ. — *N-[p-Methoxyphenyl]-4-cyananthranilsäure* (II), $C_{15}H_{12}O_3N_2$, Darst. aus I, p-Anisidin, trockenem, gepulvertem K_2CO_3 in Ggw. einer Messerspitze molekularen Cu in Isoamylalkohol. Aus verd. A. orangefarbene, große, vieleckige Schuppen von unregelmäßiger Gestalt, F. 195—196°. *K-Salz*, orangerote Krystalle. — *2-Methoxy-6-cyan-9-chloracridin* (IV), $C_{15}H_9ON_2Cl$. Darst. aus II durch Kochen mit $POCl_3$ am Rückfluß. Das beim Verarbeiten auf Eis sich ausscheidende rotbraune Acridinsalz wurde mit wss. NH_3 zers., die gelbe Base abgenutscht, mit W. gewaschen, getrocknet u. aus Bzl. umkrystallisiert. Gelbgrüne Nadeln vom F. 228—230°; Ausbeute 77% der Theorie. Lsgg. in Bzl. u. Dichloräthan fluorescieren blau. — *2-Methoxy-6-cyan-9-[(δ-diäthylamino-α-methylbutyl)-amino]-acridin-Dichlorhydrat*, $C_{24}H_{30}ON_4 \cdot 2\,HCl$. Aus vorst. Acridin u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan in Phenol bei 120—130° u. Neutralisieren mit alkoh. HCl. Aus A. orangegelbe Kryställchen, F. 240—245°. (Acridin Nr. 21). Beim Trocknen wird das Salz rot, beim Stehenlassen an der Luft wieder orangegelb. Die Base, ein nicht krystallisierendes Öl, bildet ein *Oxalat*, $C_{24}H_{30}ON_4 \cdot C_2H_2O_4$, orangefarbene Kryställchen, die sich bei 180—185° zers. Das *Dichlorhydrat* hat DMT = 1:150; DMC = 1:3500; Index 23,3. — *2-Methoxy-6-cyan-9-[(γ-N-diäthylaminopropyl)-amino]-acridin-Dichlorhydrat*, $C_{22}H_{26}ON_4 \cdot 2\,HCl$. Darst. analog mittels 1-Diäthylamino-3-aminopropan. Aus A. feinkrystallines, gelbes Pulver, das sich beim Trocknen wie vorstehende Verb. verhält. F. 235—245° (Zers.) (Acridin Nr. 22). Die *Base* fällt in krystalliner Form; aus wss. A. oder einem Gemisch von A. u. Essigester orangegelbe Nadeln, F. 85—87°. Das *Dichlorhydrat* hat DMT 1:300; DMC = 1:3000; Index = 10. — *2-Methoxy-6-cyan-9-[(γ-diäthylamino-β-oxypropyl)-amino]-acridin-Dichlorhydrat*, $C_{22}H_{26}O_2N_4 \cdot 2\,HCl + 2\,H_2O$. Darst. entsprechend. Aus A. orangegelbe Krystalle, F. 220—225° (Zers.). — Wurde IV mit Phenol u. 96%ig., mit NH_3 gesätt. A. im Rohr erhitzt, so entstand statt des erwarteten entsprechenden 9-Aminoacridins *2-Methoxy-6-cyanacridon*, $C_{15}H_{10}O_2N_2$, nach Reinigung ein gelbes, mikrokrystallines Pulver, das sich in alkoh. Alkali mit intensiv smaragdgrüner Fluorescenz löste u. sich

bei 370—375° zers. Ausführung des beschriebenen Vers. in absol. A. ergab das gewünschte *2-Methoxy-6-cyan-9-aminoacridin* als swl. *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{11}ON_3 \cdot HCl$, feinkrystalline, gelbe Substanz. Wurde IV mit konz. HCl im Einschlußrohr verseift (4 Stdn. auf 140°), so entstand *2-Methoxyacridon-6-carbonsäure*, $C_{15}H_{11}O_4N$, braune Flocken, die aus Eg. umkrystallisiert werden können u. sich bei 380—400° zers. Orangefarbenes *Na-Salz*. — *N-[p-Methylmercaptophenyl]-4-chloranthranilsäure*, $C_{14}H_{12}O_2NClS$, Darst. entsprechend der von II aus 2,4-Dichlorbenzoesäure u. Thio-p-anisidin. Aus A. gelbgrüne, sechseckige, längliche Schuppen, F. 194—195°; aus Bzl. rhomb. Blättchen, aus Dichloräthan weiße Nadelchen. Kondensation mittels $POCl_3$ führte zu *2-Methylmercapto-6,9-dichloracridin* (V), $C_{14}H_9NCl_2S$, aus Bzl. gelbgrüne Nadeln, F. 182—183°; Ausbeute 73% der Theorie. Lsgg. in Bzl. u. Dichloräthan fluorescieren grün. *Sulfat*. — *2-Methylmercapto-6-chlor-9-[(δ-diäthylamino-α-methylbutyl)-amino]-acridin*, aus V u. dem entsprechenden Amin. *Dichlorhydrat*, $C_{23}H_{30}N_3ClS \cdot 2\,HCl + 4\,H_2O$, aus A. mittels Aceton große, orangefarbene Krystalle, F. 210°; Ausbeute 31% der Theorie (Acridin Nr. 25). — *2-Methylmercapto-6-chlor-9-[(γ-diäthylaminopropyl)-amino]-acridin*, analoge Darst. *Dichlorhydrat*, $C_{21}H_{26}N_3ClS \cdot 2\,HCl$, aus A. feinkrystallines, gelbes Pulver; Ausbeute 60% der Theorie (Acridin Nr. 24). DMT = 1 : 700, DMC = 1 : 2000; Index 2,8. — Beim Erwärmen mit verd. HCl ergibt V *2-Methylmercapto-6-chloracridon*, $C_{14}H_{10}ONClS$, aus Nitrobenzol grüngelbe, prismat. Krystallchen, F. 335—337°. Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert orangefarben. (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. 537—44. 4/3. 1936. Moskau, Chem.-pharmazeut. Forschungsinst.) PANGRITZ.

H. Mauss und **F. Mietzsch**, *Notiz zur Arbeit von O. J. Magidson und A. M. Grigorowski: Acridinverbindungen und ihre Antimalariawirkung.* I. Mitt. (vgl. C. **1936**. I. 2089.) Vff. haben lange vor MAGIDSON u. GRIGOROWSKI die Antimalariawrkg. von bas. substituierten 9-Aminoacridinen erkannt (vgl. hierzu D. R. P. 553 072; C. **1932**. II. 1201). (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. 641. 4/3. 1936.) PANGRITZ.

Th. Lieser und **Robert Thiel**, *Zur Kenntnis der Kohlenhydrate.* VII. *Die Xanthogenatreaktion der Glucose.* (VI. vgl. C. **1935**. II. 3106.) Vff. überprüfen ihre früheren Befunde, daß mit Barytwasser lediglich ein Glucosemonoxanthogenat zu erhalten sei, nach, u. können den Nachweis für das Auftreten geringer Mengen Methylglucosiddixanthogenat neben dem Monoxanthogenat erbringen. Durch eine „dirigierende" 1-ständige Gruppe kann die vorhandene chem. Ungleichwertigkeit der einzelnen Zuckerhydroxyle so weit gesteigert werden, daß die Xanthogenatrk. einheitlich verläuft, wie es sehr wahrscheinlich beim β-Phenolglucosid der Fall ist. Unter Verwendung von organ. Basen vom Typus des Tetraalkylammoniumhydroxyds zur Xanthogenierung konnte ein Perxanthogenat des β-Phenolglucosids erhalten werden. Einheitliche Di- u. Trixanthogenate der Glucose zu gewinnen, mißlang. — *Darst. von Polyxanthogenat mittels NaOH*: Aus α-Methylglucosid, CS_2 u. NaOH u. Behandlung des Rk.-Prod. mit CO_2 u. anschließend mit Cu-Acetat *Cu-Polyxanthogenat des α-Methylglucosids* $C_9H_{12}O_6S_4Cu_2$. — *Cd-Polyxanthogenat des α-Methylglucosids* $C_9H_{12}O_6S_4Cd$: analog. — Analog: *Cd-Polyxanthogenat des β-Phenolglucosids* $C_{14}H_{14}O_6S_4Cd$. — *Polyxanthogen des α-Methylglucosids* $C_9H_{12}O_6S_4$: durch Jodoxydation des Dixanthogenates. — Analog: *Polyxanthogen des β-Phenolglucosids* $C_{14}H_{14}O_6S_4$. — *Cd-Dixanthogenat des α-Methylglucosids* $C_9H_{12}O_6S_4Cd$: aus der Lsg. des Ba-Xanthogenates mittels Cd-Acetat. — Aus dem Filtrat davon: *Cu-Xanthogenat des α-Methylglucosids* $C_8H_{13}O_6S_3Cu$. — *Bismethylxanthogenat des α-Methylglucosids* $C_{11}H_{18}O_6S_4$: aus der Lsg. des Ba-Xanthogenats mit Jodmethyl oder mit Dimethylsulfat, oder aus dem „gelben" Ag-Xanthogenat mittels Jodmethyl. — *Monodiäthylamidoacetylxanthogenat des β-Phenolglucosids* $C_{19}H_{27} \cdot O_7S_2N$: aus dem Ba-Xanthogenat u. Diäthylchloracetamid. F. 133—135°. — *Methylxanthogenat des β-Phenolglucosids*: F. 170°. — *Tetramethylxanthogenat des β-Phenolglucosids* $C_{20}H_{21}O_6S_8$: aus β-Phenolglucosid, CS_2 u. Tetraäthylammoniumhydroxyd u. Umsetzung des Rk.-Prod. mit Dimethylsulfat oder Jodmethyl. F. 135°. — Aus β-Phenolglucosid, CS_2 u. Tetraäthylammoniumhydroxyd u. Jodoxydation des Rk.-Prod.: *Trixanthogen* (?) *des β-Phenolglucosids.* (Liebigs Ann. Chem. **522**. 48—55. 20/3. 1936.) BREDERECK.

Th. Lieser und **Erich Leckzyck**, *Die Konstitution des Cellulosexanthogenats.* IV. (III. vgl. C. **1931**. I. 1744; vgl. auch vorst. Ref.) Die Xanthogenatrk. der Glucose verläuft nur dann einheitlich, wenn eine Dirigierung durch eine geeignete glucosid. Gruppe erfolgt. Die Übertragung dieses Ergebnisses auf die Cellulose besagt also, daß im Cellulosexanthogenat wegen des Fehlens einer dirigierenden Gruppe die Dithiocarbonatgruppen wahllos auf die OH-Gruppen der Cellulose verteilt sind. Aus

der Existenz der Zuckerpolyxanthogenate ergibt sich, daß auch in die Glucosereste der Cellulose mehrere Dithiocarbonatgruppen eingeführt werden können. Durch Verwendung der großmolekularen organ. Basen als Mercerisationsagenzien konnte eine fast völlig xanthogenierte Cellulose, das Trixanthogenat, hergestellt werden. Bei Verwendung organ. Basen hohen Mol.-Gew., zeigte sich, daß mit zunehmender Basenkonz. immer stärkere Quellung der Cellulose auftrat, bis diese schließlich in Lsg. ging. Mit Tetraäthylammoniumhydroxyd, Trimethyl-p-tolylammoniumhydroxyd, Tetra-n-propylammoniumhydroxyd, Tributyläthylammoniumhydroxyd konnte Cellulose leicht gel. werden. Mol.-Gew. der Base u. Mindestlösekonz. der Base scheinen miteinander in linearer Beziehung zu stehen. Die Xanthogenierung der Cellulose erfolgte am raschesten bei einem Verhältnis von 1 Teil Cellulose zu 10—15 Teilen Tetraäthylammoniumhydroxyd, letzteres in 3,7-n. Lsg. Sie war bei 0° in $^1/_2$ Stde. fast völlig beendet. Als bestes Isolierungsverf. der xanthogenierten Prodd. erwies sich ihre Jodoxydation zu den entsprechenden Xanthogenen. Für Trixanthogen, $[C_6H_7O_5(CS_2)_3]_2$, berechnet sich der S-Geh. zu 49,7%. Xanthogene mit 47—48% S waren leicht reproduzierbar. Die Perxanthogenierung der Cellulose ist also prakt. erreicht. Für die Entstehung des Persulfthiokohlensäureesters der Cellulose besteht ein Gleichgewicht: $C_6H_{10}O_5 + 3(C_2H_5)_4NOH + 3CS_2 \rightleftharpoons C_6H_7O_5 \cdot [(CS)S \cdot N(C_2H_5)_4]_3 + 3H_2O$ zugunsten niederer Ester. Nur durch großen Überschuß an CS_2 u. Arbeiten bei tiefer Temp. war die Perxanthogenierung der Cellulose zu erreichen. Der Verlauf der Reifekurven des Perxanthogenats ähnelt denen der Viscose. Die Temp.-Abhängigkeit ist noch stärker ausgeprägt. Mit anderen Basen als Tetraäthylammoniumhydroxyd konnten Trixanthogenate auch nicht annähernd erreicht werden. (Liebigs Ann. Chem. **522**. 56—65. 20/3. 1936.) BREDERECK.

Th. Lieser, *Zuckerxanthogenate, eine neue Klasse von Zuckerderivaten.* Zusammenfassender Bericht über die Unterss. des Vf., besonders über die C. **1932**. II. 1003. **1934**. II. 1114. **1935**. II. 3106 u. vorst. referierten Arbeiten. (Zellstoff-Faser **33**. 17—20. Febr. 1936. Beil. zu Wbl. Papierfabrikat. Königsberg i. Pr.) ELSNER.

Germano Centola, *Untersuchungen über die Acetylierung der Cellulose.* II. (I. vgl. C. **1936**. I. 3142.) Darst. homogener Mono- oder Diacetylcellulosen wird auf folgende Weise versucht. Durch 24-std. Eintauchen von Baumwollelinters in NaOH verschiedener Konz. wurden eine Reihe Na-Cellulosen hergestellt, unter 300 at ausgepreßt, mit gesätt. methanol. NaOH behandelt u. dann vom Methanol unterm Vakuum befreit. Analysierte Proben wurden 24 Stdn. mit Essigsäureanhydrid reagieren gelassen, mit W. gewaschen, röntgenograph. aufgenommen u. ihre Acetylgehh. bestimmt. Die Rk.-Prodd. sind unvollständig acetylierte mit bis zu 35% Acetyl u. zum Teil homogene Präparate. Stöchiometr. Beziehungen zwischen der NaOH-Aufnahme u. dem Veresterungsgrad, wie sie SAKURADA u. HURAKAWA (C. **1935**. I. 1553) vermuteten, lassen sich nicht aufstellen, da der Acetylgeh. der Rk.-Prodd. nicht nur von der angewendeten NaOH-Konz. u. dem NaOH-Geh. der Na-Cellulose, sondern auch vom W.-Geh. während der Acetylierung u. hauptsächlich vom Quellungsgrad der Fasern abhängt. Die Ergebnisse finden ihre zwanglose Erklärung durch die Auffassung, daß die Lockerung der dichten Cellulosestruktur infolge Bldg. der Na-Verb. u. durch die Quellung dieser Verb. dem Reagens den Zutritt zum Micellinnern ermöglicht (Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit), während es sich andernfalls nur an der Micelloberfläche umsetzt. Die Acetylierung erreicht bei einem bestimmten W.-Geh. ein Optimum, da zuviel W. direkt die Acetylierungsrk. hemmt, zu wenig W. die Quellung u. damit indirekt die Acetylierung verhindert, die bei Ausschluß von W. ausbleibt. Die Faserdiagramme der unvollständig acetylierten Cellulosen gleichen verwaschenen Diagrammen der mercerisierten Cellulose. Demnach handelt es sich um unvollkommene Faserstruktur, die durch die unregelmäßige Verteilung der Acetylgruppen auf das Kettenmolekül infolge der Unvollständigkeit der Acetylierung zustande kommt; denn durch Verseifung wird die wohlgeordnete Faserstruktur zurückerhalten. (Gazz. chim. ital. **65**. 1230—34. Dez. 1935. Rom, Univ., Ist. chim.) HALLE.

E. Léger, *Konstitution des Boldins und der mit ihm verwandten Akaloide.* Bericht über die Arbeiten von WARNAT (C. **1926**. I. 2198. 2199) u. von SPÄTH u. THARRER (C. **1933**. II. 882). (J. Pharmac. Chim. [8] **23** (128). 246—51. 1/3. 1936.) LINDENBAUM.

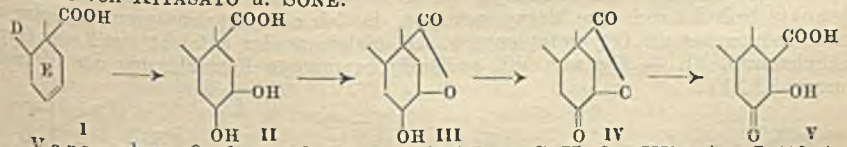
Friedrich W. Freise, *Weitere Beiträge zur Kenntnis des südamerikanischen Curare.* (Vgl. C. **1933**. II. 2559.) Für die Curaregewinnung kommen die Korke der Stamm- u. Astrinden (nie die der Wurzelrinden) verschiedener Strychnosarten in Frage. Aus Nachwuchskork wurde ein Alkaloid, *Eucurarin*, $C_{20}H_{23}N_2O$, isoliert, seidenglänzende,

farb- u. geruchlose, stark bittere Krystalle, F. unscharf 144°, bei 135° beginnendes Erweichen, bei 182° Zers. Wss. Lsg. gibt mit überschüssiger NH_3-Fl. fleischfarbigen Nd., mit den üblichen Alkaloidreagenzien voluminöse Ndd., mit $FeCl_3$-Lsg. tiefpurpurrote Farbrk. Innerhalb 10 Min. tödliche Gabe je kg Frosch 0,13 mg, je kg Kaninchen 0,25 mg. — Aus dem Erstkork wurde ein mit Vellosin, wenn nicht ident., so doch nahe verwandtes Alkaloid isoliert. Gewinnungsverf. beider Alkaloide, Unters.-Ergebnisse mehrerer Stammdrogen u. weitere Einzelheiten im Original. (Pharmaz. Ztg. **81**. 241 bis 243. 29/2. 1936. Rio de Janeiro.) DEGNER.

C. F. Hsü, *Die Alkaloide von Hanfangchi.* II. *Hanfangchin B.* (I. vgl. C. **1936**. I. 79.) *Hanfangchin B*, von welchem weitere Mengen aus den Mutterlaugen isoliert wurden, besitzt die Rohformel $C_{36}H_{40}O_6N_2$, ist ein tertiäres Amin u. enthält 2 NCH_3, 3 OCH_3 u. 2 Doppelbindungen; die 3 restlichen O-Atome liegen nicht in einer bestimmbaren Form vor. Das Alkaloid bildet aus Aceton hexagonale Krystalle, F. 134—136°, welche Krystallaceton enthalten, dagegen aus A. prismat. Platten ohne Lösungsm., F. 241—242°, $[\alpha]_D^{23,5} = +272,4°$ in Chlf., JZ. 85,2, ll. in Chlf., Essigester, CCl_4, sonst wl. oder unl., l. in verd. Säuren, unl. in Alkalien. Zahlreiche Farb- u. Fällungsrkk. werden beschrieben. — Salze: *Pikrat*, F. 186°. *Phosphat*, weißes Pulver, F. 215°. *Chloroaurat*, F. 172°. *Chloroplatinat*, $C_{36}H_{40}O_6N_2$, 4 HCl, $PtCl_4$, F. 260°. *Jodmethylat*, weißes Pulver, F. 252°. — Das Alkaloid reagiert mit Acetanhydrid erst bei 150—160° u. liefert ein amorphes, bräunlichgelbes Prod. Es zeigt als Hydrochlorid keine bestimmte Wrkg. auf weiße Ratten (intraperitonal); minimale letale Dosis ca. 250 mg für 1 kg Körpergewicht. (J. Chin. chem. Soc. **3**. 365—71. Nov. 1935.) LINDENBAUM.

M. S. Kharasch, D. W. Stanger, M. A. Bloodgood und **R. R. Legault**, *Spektroskopische Ähnlichkeit zwischen Mutterkorn-(Lyserginsäure) und den Yohimbinalkaloiden.* Die UV-Absorptionskurven von *hydriertem Ergotocin* (I), aus Ergotocin mit H_2 (+ Pt), F. 223°; $[\alpha]$ = ca. —70°, u. *Yohimbin* (II) sind fast ident., so daß sehr wahrscheinlich auch ihre Strukturskelette sehr nahe verwandt, wenn nicht ident. sind. Es sind die UV-Absorptionsspektren von *Ergotocin, Ergotoxin, Ergotamin, Harmin, Harmol, Methylharmin, Harmalin*, I u. II in Kurven wiedergegeben. (Science, New York [N. S.] **83**. 36—38. 10/1. 1936. Univ. of Chicago, Bucknell Univ.) BEHRLE.

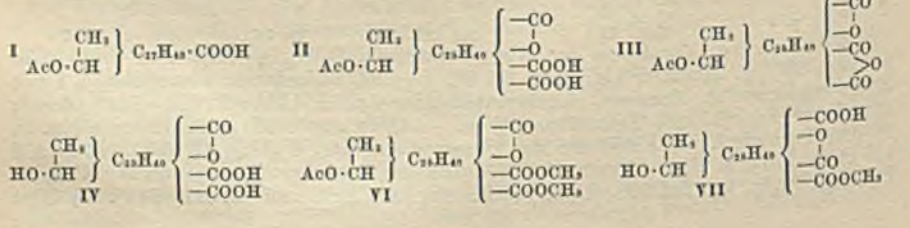
L. Ruzicka, H. Hösli und **K. Hofmann**, *Polyterpene und Polyterpenoide.* XCIX. *Die primären Produkte der Oxydation an der Doppelbindung der Sumaresinolsäure und der Oleanolsäure.* (XCVIII. vgl. C. **1935**. II. 1724.) Zur Unters. des stufenweisen Abbaus der *Sumaresinolsäure*, $C_{30}H_{48}O_4$ (I) oxydierten Vff. mit Ozon oder H_2O_2, wobei eine krystallisierte Verb. $C_{30}H_{48}O_5$ erhalten wird. Durch Einw. von CrO_3 entsteht hieraus ein krystallisierter Körper $C_{30}H_{44}O_5$, der auch direkt aus I u. CrO_3 erhalten werden kann. Diese Umwandlungen im Ring *E* des pentacycl. Triterpengerüsts werden durch die schemat. Formeln I—III wiedergegeben (unter Weglassung der 2 Methylgruppen; Lage der ⊢ in γ,δ-Stellung analog der Oleanolsäure). — Durch analoge Einw. von H_2O_2 auf *Acetyloleanolsäure* entsteht das *Oxylacton* (Schema III) der *Acetyloleanolsäure* (F. 292—294°), das mit CrO_3 das *Ketolacton* (Schema IV; F. 279—280°) bildet. Dies Ketolacton IV ist ident. mit dem von KITASATO u. SONE (C. **1932**. II. 1787) durch Einw. von CrO_3 auf Acetyloleanolsäure erhaltenen Prod.; dagegen ist das Oxylacton III isomer mit dem Prod., das AUMÜLLER, SCHICKE u. WEDEKIND (C. **1935**. II. 2370) aus Acetyloleanolsäure u. $KMnO_4$ erhielten. Bei der Verseifung des Ketolactons bildet sich unter Abspaltung der Acetylgruppe u. Aufspaltung des Lactonrings die *Ketooxydihydrooleanolsäure* (V) vom F. 306—307°, im Gegensatz zu den Befunden von KITASATO u. SONE.

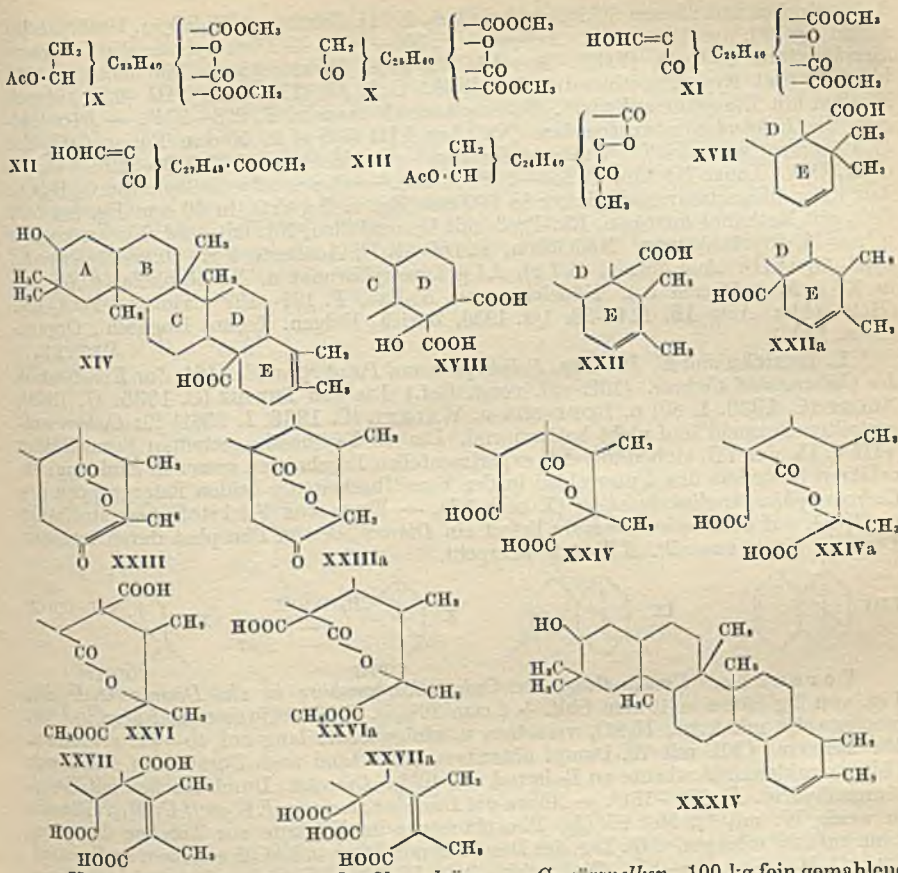


Versuche. *Oxylacton der Sumaresinolsäure*, $C_{30}H_{48}O_5$ (III). Aus I (10 g) in 150 ccm 80%ig. Eg. u. 5%ig. Ozon bei 0°. In Chlf. aufnehmen, überschüssige I mit KOH entfernen u. einengen. Umkrystallisation aus A.-Chlf.; F. 322—324° (Zers.); gibt keine Farbrk. mit Tetranitromethan. — Oder aus I (10 g) in 120 ccm Eg. u. 30 ccm Perhydrol. — *Ketolacton der Sumaresinonsäure*, $C_{30}H_{42(44)}O_5$ (IV). a) Aus I (10 g) in 170 ccm Eg. + 2 ccm H_2SO_4 durch tropfenweisen Zusatz von 5 g CrO_3 in 50 ccm 50%ig. Eg. bei 30°. Umkrystallisation aus Methanol; F. 311—312°. b) Oder

aus III (5 g) in 150 ccm Eg. u. 8 ccm 10%ig. CrO_3 bei 50°. $[\alpha]_D = -24{,}2°$ in Chlf. — *Oxylacton der Acetyloleanolsäure*, $C_{32}H_{50}O_5$ (III). Aus 6 g Acetyloleanolsäure in 200 ccm Eg u. 50 ccm Perhydrol bei 80°. Nadeln aus Methanol-Chlf., F. 292—294°. — *Ketolacton der Acetyloleanolsäure*, $C_{32}H_{48}O_5$ (IV). Aus obigem (1 g) in 100 ccm Eg. u. CrO_3-Eg. (1,5 Atome Sauerstoff). Nadeln aus Chlf.-Methanol, F. u. Misch-F. 279 bis 280°. *Oxim*, $C_{32}H_{49}O_5N$. Prismen, F. u. Misch-F. 220—221°. — *Ketooxydihydrooleanolsäure*, $C_{30}H_{48}O_5$ (V). Aus IV (4,5 g) durch 4-std. Kochen mit 400 ccm 10%ig. methylalkoh. KOH. Nadelchen aus verd. Methanol, F. 306—307°. (Helv. chim. Acta **19**. 109—14. 1/2. 1936. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch., Organ.-chem. Lab.) VETTER.

L. Ruzicka und **K. Hofmann**, *Polyterpene und Polyterpenoide. C. Über Umsetzungen an den Ringen A und E der Oleanolsäure. Beiträge zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüstes pentacyclischer Triterpene.* (XCIX. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von CrO_3 in Ggw. von H_2SO_4 auf *Acetyloleanolsäure* (I) entsteht ein neues Oxydationsprod. $C_{32}H_{48}O_8$ (II), das durch Verseifung in die entsprechende Dicarbonsäure $C_{30}H_{46}O_7$ (IV) übergeht. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich aus II das Anhydrid $C_{32}H_{46}O_7$ (III), mit Diazomethan der Dimethylester VI. VI geht beim Kochen mit alkoh. KOH unter Verbrauch von 3 Mol Alkali in die Verb. $C_{31}H_{48}O_7$ (VII) über. Aus dem Alkaliverbrauch bei der Verseifung folgt, daß die Verbb. II—VI neben den beiden Carboxylgruppen noch eine Lactongruppe besitzen; demnach ist II als Abbauprod. des Ketolactons der Acetyloleanolsäure (XIII) aufzufassen. — Aus VII u. Diazomethan entsteht der Dimethylester VIII, welcher bei der Acetylierung ein Dimethylesteracetat (IX) bildet, das isomer ist mit VI. Die in den Verbb. II—VI lactonisierte Carboxylgruppe liegt bei VII—IX u. deren Umwandlungsprodd. als freies Carboxyl, bzw. als schwer verseifbare Methylestergruppe vor. — *Oleanolsäure* besitzt nach früheren Unterss. an *Hederagenin* Konst. XIV. Unter Benutzung einer von KITASATO u. SONE (C. **1932**. II. 1787. **1933**. II. 228) für Oleanolsäure vorgeschlagenen Formel XVII formulieren AUMÜLLER, SCHICKE u. WEDEKIND (C. **1935**. II. 2370) die der *Acetylviscolsäure*, $C_{27}H_{40}O_7$, zugrunde liegende *Viscolsäure* nach XVIII. Aus dem Verlauf der stufenweisen Oxydation des Rings E ergibt sich jedoch die Unwahrscheinlichkeit der Formulierung XVII; die von Vff. vorgeschlagenen Formeln XXII u. XXII a für Ring E stehen mit der Bldg. der Lactondicarbonsäure XXIV oder XXIV a u. von XVIII besser in Einklang. Eine Entscheidung zwischen Formulierung XXII u. XXII a ist erst möglich nach der Umwandlung einer der Verbb. der Lactondicarbonsäure- oder der Isolactondicarbonsäurereihe (XXVI oder XXVI a für den Monomethylester von VII) in eine ungesätt. Tricarbonsäure XXVII oder XXVII a. — Nach AUMÜLLER, SCHICKE u. WEDEKIND (l. c.) entsteht bei der Einw. von CrO_3 auf das Oxylacton der Oleanolsäure (XXIII bzw. XXIII a; OH statt Keto) eine Säure vom F. 303°, die einen Dimethylester (F. 219°) bildet. Dieser Ester ist nicht ident. mit der durch Oxydation von VIII erhaltenen Verb. X (F. 219°), da die Oxime verschiedene FF. besitzen. — Das von KITASATO u. SONE (l. c.) aus XXIII bzw. XXIII a mit Salpetersäure erhaltene Oxydationsprod. $C_{32}H_{48}O_8$ gehört wahrscheinlich der *Isolactonreihe* an, da der Dimethylester dieser Lactondicarbonsäure gleichen F. hat wie der Dimethylester der Acetylisolactondicarbonsäure (IX). — Aus Abbauverss. von JACOBS u. GUSTUS (J. biol. Chemistry **69** [1926]. 641) u. KITASATO u. SONE (l. c.) am Ring A des *Hederagenins* sowie aus der Tatsache, daß sowohl aus Oleanolsäure wie auch aus Hederagenin bei der Dehydrierung das gleiche *Oxysapotalin* entsteht, schließen Vff., daß Ring A der Oleanolsäure ebenfalls ein dimethyliertes C-Atom enthält. Neben dem sekundären Hydroxyl befindet sich eine Methylengruppe, da sich aus Oleanonsäuremethylester u. Ameisensäureester die Oxymethylenverb. XII bildet; analog entsteht aus X die Oxymethylenverb. XI. — Die von Vff. vorläufig bevorzugte Formulierung der Oleanolsäure ist XXXIV.

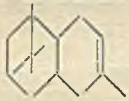
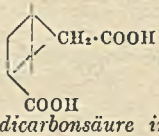


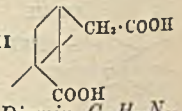


V e r s u c h e. *Gewinnung der Oleanolsäure aus Gewürznelken.* 100 kg fein gemahlene Nelken in 10 kg-Portionen mit je 10 l Ä. extrahieren u. auf $^1/_{10}$ einengen; nach 24 Stdn. hat sich die Oleanolsäure abgeschieden. Umkrystallisation aus Methanol, F. 304 bis 305°, Ausbeute 1 kg. *Acetat.* Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid; F. 264—265°. — *Oxydation der Acetyloleanolsäure* (I) mit CrO_3. Aus I (22 g) in 1 l Eg. + 10 ccm H_2SO_4 durch portionsweise Zugabe von 18 g CrO_3 in 200 ccm Eg. bei 20—30°. Nach 2 Tagen CrO_3 mit Methanol reduzierten u. Eg. abdest. Rückstand aus Chlf.-W. mit Ä. extrahieren, Ä. mit Soda fraktionieren. Die neutralen Anteile enthalten *Acetyloleanolsäureketolacton* (XIII u. XXIII bzw. XXIII a); das wl. Na-Salz enthält unverändertes I; die Sodaauszüge enthalten 9,0 g Rohsäure, die aus Essigester umkrystallisiert wird. II, ll. in Methanol, Chlf., Ä., wl. in Essigester u. verd. A. *Anhydrid*, $C_{32}H_{46}O_7$ (III). Durch 3-std. Kochen mit Essigsäureanhydrid. Nadeln, F. 294—295°. *Dehydrierung von* II (30 g) mit 40 g Selen bei 350° führt über das Pikrat zu *2,7-Dimethylnaphthalin*, F. u. Misch-F. 94—95°; *Trinitrobenzolat*, F. u. Misch-F. 151—152°; *Styphnat*, F. u. Misch-F. 158—159°. — *Dimethylester von* II (VI). a) *Über das Silbersalz.* Getrocknetes Silbersalz aus 0,2 g II in 20 ccm Ä. 20 Stdn. lang mit 0,5 g Methyljodid kochen, AgJ abtrennen, Ä.-Rückstand aus Methanol umkrystallisieren. $C_{31}H_{52}O_8$, F. (nach 30-std. Trocknen im Vakuum bei 100°) 203—204°. b) *Mit Diazomethan.* Seidenglänzende Nädelchen, F. 178—179° ($C_{34}H_{52}O_8 \cdot CH_3OH$), F. (nach Trocknen bei 120° im Vakuum) 203—204°. — *Lactondicarbonsäure*, $C_{30}H_{46}O_7$ (IV u. XXIV bzw. XXIV a). II (0,5 g) mit 50 ccm 5%ig. methylalkoh. KOH kochen, mit H_2SO_4 versetzen u. Nd. aus verd. Ä. umkrystallisieren. Prismen, F. 270° (Zers.). Veresterung mit Diazomethan u. folgende Acetylierung mit Essigsäureanhydrid führt zu VI; F. u. Misch-F. 178—180°. — *Monomethylester der Isolactondicarbonsäure*, $C_{31}H_{48}O_7$ (VII u. XXVI bzw. XXVI a). Aus VI (1 g) durch

3-std. Kochen mit 25 ccm 5%ig. methylalkoh. KOH, Zusatz von H_2SO_4 u. Umkrystallisation des Nd. aus Essigester. Prismen, F. 300—304°. — *Dimethylester der Isolactondicarbonsäure*, $C_{32}H_{50}O_7$ (VIII). Aus VII (0,5 g) u. Diazomethan. Nädelchen, F. 213 bis 214° (mit Krystallmethanol). *Acetylverb.*, $C_{34}H_{52}O_8$ (IX). Aus VIII (0,5 g) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Seidenglänzende Nadeln, F. 273—274°. — *Dimethylester der Ketoisolactondicarbonsäure* (X). Aus VIII (0,5 g) in 50 ccm Eg. u. CrO_3-Eg. (1,5 Atome Sauerstoff). Umkrystallisation aus Methanol, F. 219—220°. *Oxim*, $C_{32}H_{49}O_7N$. Lange Nadeln, F. 257—258° (Zers.). — *Oleanonsäuremethylester*, $C_{31}H_{48}O_3$. Aus 2,8 g Oleanolsäuremethylester in 500 ccm Eg. u. 5 g CrO_3 in 50 ccm Eg. bei 50°. CrO_3 mit Methanol zerstören, Rk.-Prod. mit W. ausfällen, Nd. mit verd. Eg. auskochen u. aus A. krystallisieren. Nädelchen, F. 156—157°, Ausbeute 2 g. *Oxymethylenverb.*, $C_{32}H_{48}O_4$ (XII). Aus obigem (4,7 g), 2,4 g Isoamylformiat u. Na-Alkoholat (0,5 g Na in 1,5 g A. + 10 ccm A.). Nädelchen aus A.-Bzl., F. 197—199°; violette $FeCl_3$-Rk. (Helv. chim. Acta **19**. 114—28. 1/2. 1936. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch., Organ.-chem. Lab.) VETTER.

L. Ruzicka und **E. Jutassy**, *Polyterpene und Polyterpenoide.* 101. *Zur Konstitution des Cedrens und Cedrols.* (100. vgl. vorst. Ref.) Die von TREIBS (C. **1935**. II. 1368), SHORT (C. **1936**. I. 80) u. ROBINSON u. WALKER (C. **1936**. I. 2361) für *Cedren* aufgestellten Formeln sind nicht befriedigend. Die zur Diskussion gestellten Formelbilder VIII u. IX der Vff. stehen mit den experimentellen Ergebnissen besser in Einklang; sie erklären besonders den Unterschied in der Verseifbarkeit der beiden Estergruppen des *Cedrocamphersäuredimethylesters* (X oder XI). — Einw. von Stickstoffwasserstoffsäure u. H_2SO_4 auf *Cedrendicarbonsäure* liefert ein *Diamin*, dessen Phosphat durch trockene Dest. in einen *ungesätt. KW-stoff* übergeht.

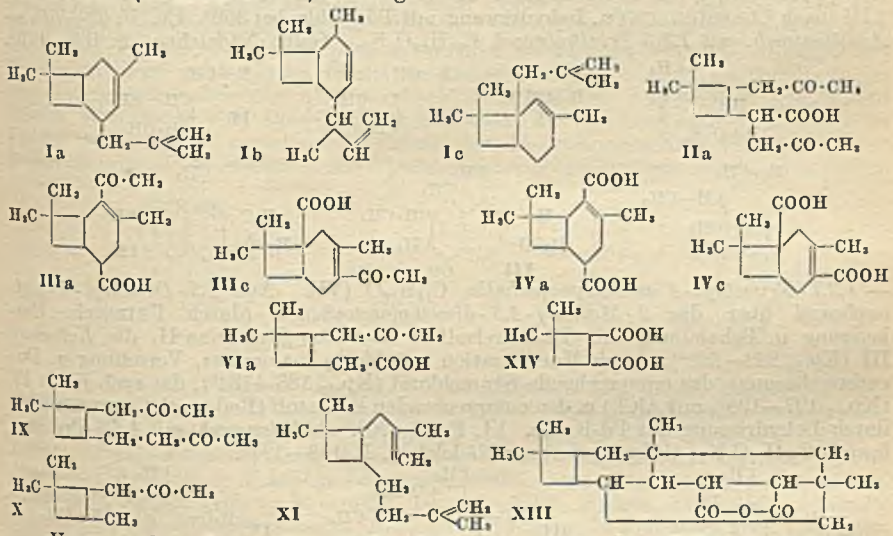
VIII  IX X 

XI 

Versuche. *Umwandlung der Cedrendicarbonsäure in ein Diamin* $C_{12}H_{24}N_2$. Lsg. von 2 g Säure in 10 ccm Chlf. + 5 ccm 20%ig. Stickstoffwasserstoffsäure in Chlf. tropfenweise mit konz. H_2SO_4 versetzen u. einige Stdn. lang auf 40—45° erwärmen. Mit Eis zers., Chlf. mit W.-Dampf abtreiben, Rückstand nach Zusatz von Alkali mit Chlf. extrahieren. Ausbeute an Rohprod. ca. 40%. *Diacetat.* Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. F. 180—181°. — *Abbau des Diamins zu einem KW-stoff* $C_{12}H_{18}$. Diamin in wenig W. mit 1,2 Mol 85%ig. Phosphorsäure im Vakuum zur Trockne dampfen, dann auf 320° erhitzen. Äth. Lsg. des Destillats mit Säure u. NaOH waschen, im Vakuum dest. $C_{12}H_{18}$, $Kp._{10}$ 85—87°. (Helv. chim. Acta **19**. 322—25. 16/3. 1936. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch., Organ.-chem. Lab.) VETTER.

L. Ruzicka, **W. Zimmermann** und **K. Huber**, *Polyterpene und Polyterpenoide.* 102. *Beiträge zur Konstitution von Bestandteilen des Caryophyllengemisches.* (101. vgl. vorst. Ref.) Von den für den Hauptbestandteil des als *Caryophyllen* bezeichneten Gemisches von Sesquiterpenen vorgeschlagenen Formeln Ia (RUZICKA, C. **1936**. I. 349), Ib (BLAIR, C. **1936**. I. 1233) u. Ic (RAMAGE u. SIMONSEN, C. **1936**. I. 2361) widerspricht Ib völlig den Abbauresultaten. Das Hauptprod. der nach SEMMLER u. MAYER (Ber. dtsch. chem. Ges. **44** [1911]. 3657) bei der Ozonisierung von I entstehenden sauren Spaltstücke, die *Diketocarbonsäure* $C_{14}H_{22}O_4$ (II) läßt sich nach früheren Unterss. über eine *ungesätt. Ketosäure* $C_{14}H_{20}O_3$ (III) u. eine *ungesätt. Dicarbonsäure* $C_{13}H_{18}O_4$ (IV) in eine *Ketodicarbonsäure* $C_{13}H_{18}O_5$ (V) umwandeln. Unter Zugrundelegung von Ic kämen III u. IV die Formeln IIIc u. IVc zu (mit tertiär gebundenem Carboxyl), so daß ein Diester von IVc beim Kochen mit 0,1-n. NaOH zu einer Estersäure verseift werden müßte. Da dies den Tatsachen widerspricht, ist Formulierung IIIa u. IVa, u. somit auch Ia vorzuziehen. — Milde Oxydation von II mit Bromlauge ergibt keine einheitlichen Abbauprodd.; analoge Behandlung der aus I neben II in geringer Menge entstehenden *Monoketosäure* $C_{10}H_{18}O_3$ (VI) (die leichte Verseifbarkeit des Methylesters von VI spricht für Formulierung VIa) führt zu einer *Dicarbonsäure* $C_{10}H_{16}O_4$ (VII); mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus ein *Keton* $C_9H_{14}O$. — Ob II u. IV aus demselben Sesquiterpen oder aus 2 Isomeren entstehen, ist nicht entschieden, da beide Verbb. sowohl aus natürlichem Caryophyllen, als auch aus einem daraus gewonnenen krystallisierten *β-Caryophyllennitrosit* in gleichen Verhältnismengen zu erhalten sind (nach RAMAGE u. SIMONSEN). — Vff. bestätigen die Zus. des von SEMMLER u. MAYER durch Ozoni-

sierung von I erhaltenen *Ketons* $C_{10}H_{18}O$ u. dessen Abbausäure $C_8H_{14}O_2$; die Analyse des *Diketons* ergab jedoch die Zus. $C_{13}H_{22}O_2$ statt $C_{12}H_{20}O_2$. Da die beiden Ketone sich nicht von Ia oder einem Isomeren mit gleichem C-Gerüst ableiten lassen, halten Vff. eine Bldg. aus IIa oder VIa durch CO_2-Abspaltung für möglich (IX u. X), daneben ist aber auch an eine Beziehung des Diketons mit einem monocycl. Vertreter der Caryophyllenreihe, $C_{15}H_{26}$ (XI) zu denken. — Das tricycl. *Cloven* (XII), das sich aus I durch energ. Säureeinw. bildet, läßt sich nach BLAIR von einer Farnesolkette ableiten. Dies steht jedoch in Widerspruch zu den Abbauresultaten von I; wahrscheinlich finden bei der Umwandlung von I in XII Umlagerungen oder auch Ringsprengung des Vierringes statt. — Das *Maleinsäureanhydridadditionsprod. von* I besitzt Konst. XIII. — Die von Vff. früher für *Norcaryophyllensäure* aufgestellte Formel XIV wurde durch Synthese von RYDON (C. **1936**. I. 350) bestätigt.

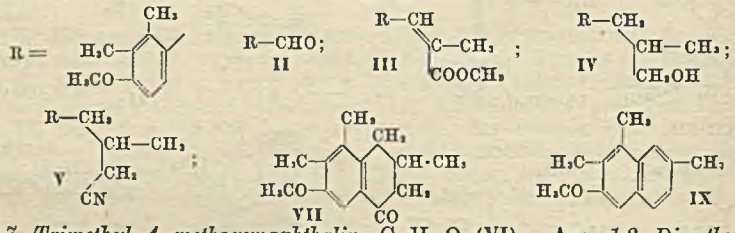


Versuche. *Zur Aufklärung der cis-Norcaryophyllensäure* (XIV). Nach früheren Unterss. geht die trans-Säure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in *cis-Norcaryophyllensäureanhydrid* (F. 38—39°) über, das mit sd. W. in XIV ($C_8H_{12}O_4$, F. 149—150°) übergeht. F. u. Misch-F. des Anhydrids von synthet. XIV (nach RYDON) stimmen mit dem des natürlichen Prod. überein. — *Neutrale Prodd. der Ozonisation von* I. 470 g rohe neutrale Spaltprodd. wiederholt fraktioniert dest.; Fällung der 12 Fraktionen mit alkoh. Semicarbazidacetat. *Semicarbazon* aus Fraktion 1, $C_{11}H_{21}ON_3$, F. 181°. *Semicarbazon* aus Fraktionen 5—7, $C_{15}H_{28}O_2N_6$ (nach 10-maliger Umkrystallisation aus A.), F. 219°. Die Zwischenfraktionen 2—4 liefern obige 2 Semicarbazone. *Monoketon*, $C_{10}H_{18}O$ (X ?). Aus 4,3 g Semicarbazon (F. 181°) durch 1-std. Erwärmen mit 4 g Oxalsäure in 20 ccm W. Der Ä.-Extrakt enthält 2,3 g Keton; Kp.$_{12}$ 84—85° (riecht nach Kümmel), Oxydation von 1,9 g in alkal. Lsg. mit insgesamt 10,4 g $KMnO_4$ (8 Atome Sauerstoff) durch 4-tägiges Schütteln. Dest. des Ä.-Extraktes liefert 1,45 g Säure $C_8H_{14}O_2$. Kp.$_{12}$ 108—110°. — *Diketon* $C_{13}H_{22}O_2$ (IX ?). Analoge Zerlegung von 16 g Semicarbazon (F. 219°). Ausbeute 8,4 g; Kp.$_{12}$ 136°. Oxydation von 6,3 g in 200 ccm W. + 0,5 g KOH mit 6,3 g $KMnO_4$ (2 Atome Sauerstoff). Rückstand des Ä.-Extrakts mit Hexan ausziehen. *Caryophyllensäure*, F. 81°. Der hexanunl. Anteil wird mehrmals aus Aceton-Bzl. umkrystallisiert. *asymm. Dimethylbernsteinsäure*, F. u. Misch-F. 144°. — *Über die Dicarbonsäure* $C_{10}H_{16}O_4$ (VII) *aus der Ketosäure* VI. VII (Kp.$_{0,4}$ 175°), mit Essigsäureanhydrid auf 200° im Rohr erhitzen, Trockenrückstand bei 80 mm mit freier Flamme zers. u. das Destillat mit W.-Dampf reinigen. Fällung mit Semicarbazidacetat, Umkrystallisation aus Bzl. *Semicarbazon* $C_{10}H_{17}ON_3$, F. 186 bis 188°. (Helv. chim. Acta **19**. 343—53. 16/3. 1936. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch., Organ.-chem. Lab.) VETTER.

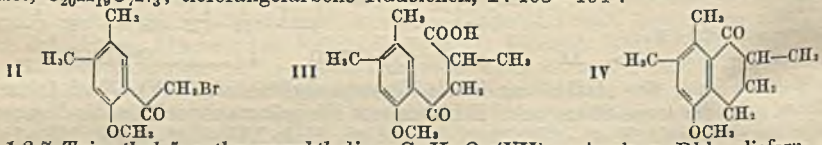
103. **L. Ruzicka, H. Hösli** und **K. Hofmann**, *Polyterpene und Polyterpenoide. Synthese der fünf isomeren Methoxy-1,2,7-trimethylnaphthaline* (*Methoxysapotaline*).

(102 vgl. vorst. Ref.) Zur Unters., ob das bei der Dehydrierung verschiedener Triterpenverbb. entstehende *Oxytrimethylnaphthalin* (Zinkstaubdest. oder Red. mit Ni bei 300° liefert daraus *Sapotalin* [1,2,7-Trimethylnaphthalin, I]) ein *Oxysapotalin* ist, synthetisierten Vff. die 5 möglichen isomeren Methoxysapotaline. Keines dieser Prodd. war jedoch mit dem Methyläther des bei der Dehydrierung gewonnenen Naphthols ident.; das Dehydrierungsnaphthol ist somit kein Oxysapotalin.

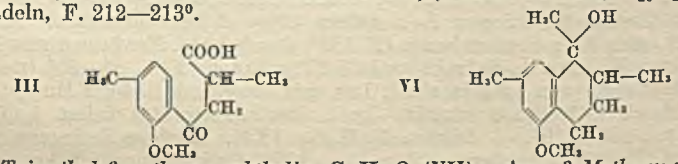
Versuche. *1,2,7-Trimethyl-3-methoxynaphthalin*, $C_{14}H_{16}O$ (IX). Aus *vic-o-Xylenolmethyläther* über *2,3-Dimethyl-4-methoxybenzaldehyd* (II, nach GATTERMANN, Liebigs Ann. Chem. **357** [1907]. 326), den *Ester* III (durch REFORMATZKY-Rk. mit α-Brompropionsäureester u. Mg in Bzl.), den *gesätt. Alkohol* IV (Kp.$_{12}$ 170—175°; durch Red. nach BOUVEAULT), das *Bromid* (Kp.$_{12}$ 165—170°) u. das *Nitril* V über die Säure VI (Kp.$_{0,2}$ 165—170°), das Säurechlorid u. das *Keton* VII (mit $AlCl_3$ in CS_2), den *KW-stoff* VIII (nach CLEMMENSEN) u. Dehydrierung mit Pd-Kohle bei 300°. IX, F. 69—70°. — *Additionsverb. mit 1,3,5-Trinitrobenzol*, $C_{20}H_{19}O_7N_3$. Gelbe Nädelchen, F. 169—170°.



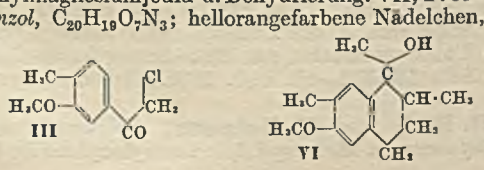
— *1,2,7-Trimethyl-4-methoxynaphthalin*, $C_{14}H_{16}O$ (VI). Aus *1,2-Dimethyl-4-acetoxybenzol* über das *2-Methoxy-4,5-dimethylacetophenon* (durch FRIESsche Umlagerung u. Behandlung mit Dimethylsulfat) über das *Bromketon* II, die *Ketosäure* III (Kp.$_{15}$ 233—238°); durch Kondensation mit Methylmalonester, Verseifung u. Decarboxylierung), das entsprechende Säurechlorid (Kp.$_{15}$ 183—184°), das *cycl. Keton* IV (Kp.$_{15}$ 197—198°; mit $AlCl_3$) u. den entsprechenden KW-stoff (Red. nach CLEMMENSEN) durch Dehydrierung mit Pd-Kohle. VI, F. 89—90°. *Additionsverb. mit 1,3,5-Trinitrobenzol*, $C_{20}H_{19}O_7N_3$; tieforangefarbene Nädelchen, F. 193—194°.



— *1,2,7-Trimethyl-5-methoxynaphthalin*, $C_{14}H_{16}O$ (VII). Analoge Rkk. liefern aus o-Methoxy-p-methylacetophenon die Ketosäure III ($C_{13}H_{16}O_4$; F. 121—122°), die nach der Red. über das Säurechlorid in das cycl. Keton V (Kp.$_{15}$ 185—190°) übergeführt wird, das mit Methylmagnesiumjodid Verb. VI liefert. Dehydrierung mit Pd-Kohle führt zu VII; F. 81—82°. *Additionsverb. mit 1,3,5-Trinitrobenzol*, $C_{20}H_{19}O_7N_3$; hellgelbe Nadeln, F. 212—213°.

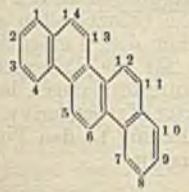


— *1,2,7-Trimethyl-6-methoxynaphthalin*, $C_{14}H_{16}O$ (VII). Aus *3-Methoxy-p-toluylsäure* über das *Säurechlorid* (Kp.$_{13}$ 127—129°), das *Chlorketon* III (Kp.$_{10}$ 157—160°; durch NIERENSTEINsche Rk.), die *Ketosäure* IV ($C_{13}H_{16}O_4$) die entsprechende *fettaromat. Säure* $C_{13}H_{18}O_3$, deren Säurechlorid, das *Keton* V ($C_{13}H_{16}O_2$, F. 95—96°) u. folgende Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid u. Dehydrierung. VII, F. 83—84°. *Additionsverb. mit 1,3,5-Trinitrobenzol*, $C_{20}H_{19}O_7N_3$; hellorangefarbene Nädelchen, F. 160—161°.

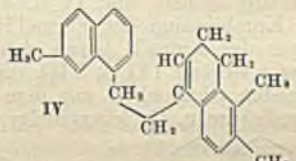


— *1,2,7-Trimethyl-8-methoxynaphthalin*, $C_{14}H_{16}O$ (VII). Durch analoge Rkk. aus *o-Kresylacetat*. VII, Kp.$_9$ 151—153°. *Additionsverb. mit 1,3,5-Trinitrobenzol*, $C_{20}H_{19}O_7N_3$; orangefarben, F. 176—177°. — *Überführung des vermeintlichen Oxysapotalins in Sapotalin*. 80 mg (F. 153°; aus der Dehydrierung von Oleanolsäure mit Selen) im H_2-Strom bei 300° über Nickel-Bimsstein leiten. Ausbeute an Sapotalin = 45 mg. *Pikrat*, F. u. Misch-F. mit synthet. Sapotalin = 129—130°. *Additionsverb. mit Trinitrobenzol*; F. u. Misch-F. 147—148°. (Helv. chim. Acta **19**. 370—77. 16/3. 1936. Zürich, Eidg. Techn. Hochsch. Organ.-chem. Lab.) VETTER.

L. Ruzicka und **E. Mörgeli**, *Polyterpene und Polyterpenoide*. 104. *Synthese des 3,9,10-Trimethylpicens und des 3,8-Dimethylpicens*. (103 vgl. vorst. Ref.) Zur Konst.-Aufklärung des bei der Dehydrierung verschiedener Triterpenverbb. auftretenden *KW-stoffes* ($C_{25}H_{20}$, vielleicht aber auch $C_{24}H_{18}$ oder $C_{26}H_{22}$), der die Zus. eines *Trimethylpicens* (vielleicht auch eines Dimethyl- oder Tetramethylpicens) besitzt, synthetisieren Vff. *3,9,10-Trimethylpicen* (I) u. *3,8-Dimethylpicen* (II). Die Annahme des Vorliegens eines methylierten Picens im Dehydrierungs-KW-stoff schien durch das dem Picen äußerst ähnliche Absorptionsspektrum gestützt. Die synthet. I u. II sind jedoch verschieden vom Dehydrierungs-KW-stoff; die Synthese anderer methylierter Picene ist in Angriff genommen. (Tabelle der Absorptionsmaxima von Picen, I, u. 2 Dehydrierungs-KW-stoffen u. Absorptionsspektrum von synthet. Picen u. I s. Orig.).



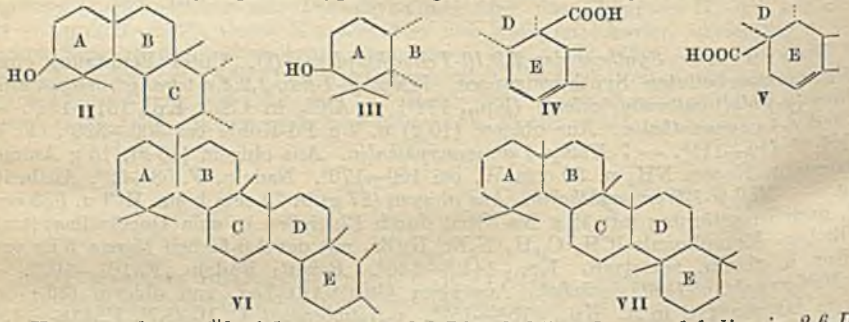
Picen



IV

Versuche. *Synthese des 3,9,10-Trimethylpicens* (I). Unter Benutzung eines früher ausgearbeiteten Synthesenganges. *7-Methyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin*. Aus *γ-(p-Tolyl)-buttersäurechlorid* (Kp.$_{11}$ 132°) u. $AlCl_3$ in CS_2. Kp.$_9$ 131—132°. — *7-Methyl-1-oxynaphthalin*. Aus obigem (10 g) u. 4 g Pd-Kohle bei 300—320°. F. u. Misch-F. 110—111°. — *7-Methyl-1-aminonaphthalin*. Aus obigem (10 g), 15 g Ammoniumsulfit, 15 ccm NH_3 u. 30 ccm W. bei 160—170°. Nadeln, F. 58—59°, Ausbeute 8 g. — *7-Methyl-1-bromnaphthalin*. Aus obigem (27 g) in 70 ccm konz. HCl u. 330 ccm W. nach Diazotierung mit 12 g Na-Nitrit durch Eingießen in eine Quecksilbernitrat-KBr-Lsg. Komplexsalz $(CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2Br)_2HgBr_2$ mit der 1,5-fachen Menge KBr verreiben u. therm. zersetzen. Kp.$_{12}$ 144,5—146°. *Pikrat*; Nadeln, F. 101—102°. — *(7-Methylnaphthyl-1)-äthylalkohol*. Aus einer GRIGNARD-Lsg. von obigem (35 g) u. 7 ccm Äthylenoxyd in Ä. Kp.$_{0,5}$ 154—157°. *p-Nitrobenzoat*, $C_{20}H_{17}O_4N$, F. 118—119°. — *β-(7-Methylnaphthyl-1)-äthylchlorid*. Aus obigem (13,4 g) in 17 g Dimethylanilin u. 10 ccm Thionylchlorid. Gelbes Öl, Kp.$_{0,4}$ 124—125°. — *1,2-Dimethyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin*, $C_{12}H_{14}O$ (III). Aus *γ-1,2-Dimethylphenyl-3-buttersäurechlorid* (aus dem verseiften u. decarboxylierten Kondensationsprod. von β-(1,2-Dimethylphenyl-3)-äthylbromid mit Malonester) III, F. 61—62°. — *α-(7-Methylnaphthyl-1)-β-(5,6-dimethyl-3,4-dihydronaphthyl-1)-äthan* (IV). Aus einer GRIGNARD-Lsg. des obigen Äthylchlorids (12,3 g) u. III (7 g) in Ä. Viscoses Öl, Kp.$_{0,3}$ 215—217°. Ausbeute 10,2 g. — *α-(7-Methylnaphthyl-1)-β-(5,6-dimethylnaphthyl-1)-äthan*, $C_{25}H_{24}$. Aus obigem u. Pd-Kohle bei 225—230°. F. 108,5—109,5°. *Additionsverb. mit Pikrinsäure*, $C_{37}H_{30}O_{14}N_6$. Goldgelbe Nädelchen, F. 167—168°. — *3,9,10-Trimethylpicen*, $C_{25}H_{20}$ (I). Aus obigem (3 g) in 30 ccm CS_2 u. 6 g $AlCl_3$ durch 3-tägiges Schütteln; Sublimation u. Umkrystallisation aus Pyridin. F. 308—310° (sintert bei 305°), F.-Depression mit Trimethylpicen aus Gypsogenin (F. 305—306°) = 10°. — *Synthese des 3,8-Dimethylpicens*. *α-(7-Methylnaphthyl-1)-β-(7-methyl-3,4-dihydronaphthyl-1)-äthan*. Aus einer GRIGNARD-Lsg. von obigem Äthylchlorid (Kp.$_{0,4}$ 124—125°) u. *7-Methyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin* in Ä. durch 12-stdg. Kochen. Hochviscoses Öl, Kp.$_{0,2}$ 198—205°. — *α,β-Di-(7-methylnaphthyl-1)-äthan*, $C_{24}H_{22}$. Aus obigem u. Pd-Kohle bei 220—225°. Nadeln, F. 122,5—123,5°. — *3,8-Dimethylpicen*, $C_{24}H_{18}$. Aus obigem u. $AlCl_3$ in CS_2. Nadeln (nach Sublimation u. Umkrystallisation aus Pyridin u. Xylol), F. 293—294°. (Helv. chim. Acta **19**. 377—86. 16/3. 1936. Zürich, Eidg. Techn. Hochsch., Organ.-chem. Lab.) VETTER.

L. Ruzicka, K. Hofmann und **J. Frei**, *Polyterpene und Polyterpenoide.* 105. *Konstitutionsaufklärung des bei der Dehydrierung von Triterpenen entstehenden Trimethylnaphthols, ein Beitrag zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüstes pentacyclischer Triterpene.* (104. vgl. vorst. Ref.) Bei der Dehydrierung *pentacycl. Triterpenverbb.* (denen wahrscheinlich ein hydriertes Picengerüst zugrunde liegt), entsteht neben *2,7-Dimethylnaphthalin, 1,2,7-Trimethylnaphthalin* (Sapotalin) u. *1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin* auch ein *Oxytrimethylnaphthalin* (I). I, das bei der Zinkstaubdest. oder bei der katalyt. Hydrierung mit Ni in Sapotalin übergeht, ist nach früheren Unterss. jedoch kein Oxysapotalin, so daß bei der Hydrierung wohl eine Umlagerung stattfindet (ähnlich den Umlagerungen von α-Methylderivv. des Naphthalins beim Erhitzen mit Silicagel auf 400° in die β-methylierten Prodd.; nach MAYER u. SCHIFFNER, C. **1934**. I. 1191). Zur Klärung dieser Frage hydrierten Vff. den Methyläther von I mit PtO_2 durch schwaches Erwärmen in Eg., wobei unter Entfernung der Methoxygruppe ein Trimethyldekahydronaphthalin entstand. Durch Dehydrierung bei 300° mit Pd-Kohle bildete sich daraus *1,2,8-Trimethylnaphthalin*, so daß in I das *1,2,8-Trimethyl-7-oxynaphthalin* vorliegt. — Die neuen Ergebnisse veranlaßten Vff., das früher aufgestellte hypothet. *Kohlenstoffgerüst der Triterpene* im Ring A durch Verschiebung von 2 Methylgruppen u. des Hydroxyls umzuformen (II oder III), wodurch auch die früher beschriebene Bldg. eines Betulinderiv. aus Ring A gut erklärt ist. — Von den 4 Formulierungen für Ring E der Triterpene, die mit den Abbauresultaten an der *Oleanolsäure* in Einklang stehen, sind IV u. V am wahrscheinlichsten (Einzelheiten s. Original). Durch Kombination der Formel II u. III für Ring A mit den 4 möglichen Formulierungen des Rings E lassen sich 8 Kohlenstoffgerüste für die Triterpene ableiten. 2 dieser 8 Gerüste (VI u. VII), die sich alle in Isopentanreste zerlegen lassen, haben am meisten Ähnlichkeit mit dem Bau schon aufgeklärter Terpenderivv. (z. B. Isoagathendisäure u. Cyclogeranioltyp). Vff. geben Formulierung VI den Vorzug.

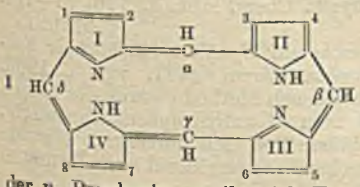


Versuche. *Überführung von 2,6-Dimethyl-7-methoxynaphthalin in 2,6-Dimethylnaphthalin.* (Modellvers.) Aus 0,5 g des Dimethyloxynaphthalins u. 50 mg PtO_2 in 20 ccm Eg. bei Raumtemp. unter anschließendem Erwärmen auf 60—70°. Destillat mit Pd-Kohle 20 Stdn. lang auf 300—320° erwärmen. *2,6-Dimethylnaphthalin*, F. u. Misch-F. 109°. *Trinitrobenzolat*, F. u. Misch-F. 154—154,5°. — *Überführung des Methyläthers von* I *in 1,2,8-Trimethylnaphthalin.* Analog oben aus 0,45 g Methyläther; H_2-Verbrauch 135 ccm. *Dekahydroprod.* ($C_{13}H_{14}$) analog oben dehydrieren. *Pikrat* $C_{19}H_{17}O_7N_3$, F. u. Misch-F. mit synthet. 1,2,8-Trimethylnaphthalin 139—140°. *Additionsverb. mit Trinitrobenzol*, $C_{19}H_{17}O_6N_3$. F. u. Misch-F. mit synthet. Prod. 160°. (Helv. chim. Acta **19**. 386—92. 16/3. 1936. Zürich. Eidgen. Techn. Hochsch., Organ.-chem. Lab.) VETTER.

A. Hagenbach, F. Auerbacher und **E. Wiedemann**, *Zur Kenntnis der Lichtabsorption von Porphinfarbstoffen und über einige mögliche Beziehungen derselben zu ihrer Konstitution.* Es wurde eine Anzahl von *Chlorophyllderivv.* u. *Porphyrinen* spektrophotometr. gemessen, im Wellenlängenbereich von 700—435 mμ mit dem KÖNIG-MARTENS-Spektralphotometer, von 450—240 mμ mit dem HILGERschen Sektoren-Spektralphotometer. Als Lösungsm. wurde *Äthyläther* mit geringem Zusatz von *Pyridin* verwendet. — Vff. stellen fest, daß das Spektrum des *Dihydrophäophorbids a* gegenüber dem des *Phäoporphyrins* a_5 um ca. 25 mμ nach Violett verschoben ist. Bande II des *Phorbids* ist gegenüber der des *Porphyrins* bedeutend geschwächt, dagegen besitzt das *Phorbid* eine neue intensive Bande im Rot. Diese Verschiedenheit erklären

Vff. durch die Differenz von 2 nicht lokalisierten Valenzelektronen, die sie als wesentlichen Unterschied zwischen *Porphyrin-* u. *Phorbid*ring ansehen. — Aus dem Vergleich der Absorptionskurven von *Chlorophyll a* u. *Phäophorbid a* sowie *Chlorophyll b* u. *Phäophorbid b* folgern Vff., daß der Spektraltyp durch den Ein- oder Austritt des Mg als Zentralatom in komplexer Bindung nicht geändert wird. Die Metallkomplexsalze der *Phorbide* u. *Porphyrine* dürften demnach die gleiche Zahl der nicht lokalisierten Valenzelektronen wie diese selbst besitzen. — Auch bei der Umwandlung von *Protoporphyrin* in *Hämochromogen* bleibt die Zahl der Absorptionsbanden erhalten; dagegen wird festgestellt, daß bei *Hämin* die Ausprägung dreier Banden zugenommen hat, während zwei Banden des *Hämochromogens* verschwunden sind. Da die Zahl der nicht lokalisierten Valenzelektronen bei *Hämin* als die gleiche wie bei *Protoporphyrin* u. *Hämochromogen* angenommen wird, glauben Vff., den abweichenden opt. Befund beim *Hämin* mit der Annahme erklären zu dürfen, daß das komplexe Fe-Atom gleichwertig an die vier N-Atome gebunden ist. Die sich daraus ergebenden Unterschiede in der Hydrierungsmöglichkeit der *Porphyrine* u. ihrer *Metallkomplexsalze* wird diskutiert. (Helv. physica Acta **9**. 3—26. 11/2. 1936. Basel, Univ.) SIEDEL.

A. Stern und **Hans Wenderlein**, *Über die Lichtabsorption der Porphyrine.* IV. (III. vgl. C. **1936**. I. 2108.) Der Vergleich der Lichtabsorption von *Porphin* mit der von tetra- u. hexasubstituierten Porphyrinen (*1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphin*; *1,5-Dimethylporphin-2-dipropionsäuremethylester*; *Deuteroporphyrin-IX-dimethylester*; *Deuteroätioporphyrin-II*) ergab, daß allgemein durch Einführung von Substituenten in das *Porphin* die Bandenmaxima nach Rot verschoben werden mit Ausnahme der kleinen Bande Ia. Bei den (*l*)-*Menthyl-* u. *Cetylestern* des *Mesoporphyrin IX* tritt keine Änderung im Absorptionsspektrum ein. Eine deutlichere Verschiebung der Banden u. größere Unterschiede in den molaren Extinktionskoeff. treten aber beim *Phäophytin a* (*Phäophorbid-a-phytylester*) auf. — Bei *Diazoessigester*-Anlagerung an die Vinylgruppe des *Pseudoverdoporphyrindimethylesters* wird Blauverschiebung der Bandenmaxima beobachtet. — Während bei dem *α,γ-Dimethyldeuteroätioporphyrin II* der Typ der Absorptionskurve dem des methinbrückenunsubstituierten *Deuteroätioporphyrin II* sehr ähnlich ist, tritt gegenüber diesem jedoch eine starke Rotverschiebung der Absorptionsmaxima ein. — Bei Porphyrinen, die eine Carbonylgruppe enthalten, tritt im Absorptionsspektrum die Wandlung zum „Rhodotyp" ein [(*4-Desäthyl*)-*4-benzoylmesoporphyrin-XIII-dimethylester*; *Oxophylloerythrinmonomethylester*; *Rhodin-g_3-monomethylester*; *6-Acetylpyrroporphyrin-XV-monomethylester*; *6-Acrylsäurepyrroporphyrin-XII-dimethylester*]. Da bei dem letzteren Porphyrin bei Hydrierung der „Rhodotyp" verschwindet, wird angenommen, daß der „Rhodotyp" bei nicht direkt am Porphinkern befindlichen Carbonylgruppen nur dann vorliegt, wenn diese Carbonylgruppen zum Kerngerüst in Konjugation stehen. — *6-Vinylpyrroporphyrin-XV-monomethylester* zeigt, wie erwartet, den „Ätiotyp" im Absorptionsspektrum. — Sitzt die Carbonylgruppe an einer Methinbrücke des Porphingerüstes, so zeigt die Absorptionskurve der betreffenden Porphyrine (*Rhodoporphyrin-XV-γ-carbonsäuretrimethylester*) keinen „Rhodotyp" mehr. — Befinden sich zwei Carbonyl enthaltende Gruppen direkt am Kern, so wird der „Rhodotyp" verstärkt, wenn die beiden Carbonylgruppen an gegenüberliegenden Kernen [(*2-Desäthyl*)-*2,6-bisacetylpyrroporphyrin-XV-monomethylester*] sitzen u. völlig aufgehoben, wenn sie an nebeneinanderliegenden Kernen (*Dibenzoyldeuteroporphyrin-XIII-dimethylester*) sich befinden. — Diese Erscheinung zeigt sich auch bei *Oxochloroporphyrin-e_4-dimethylester* u. *Rhodinporphyrin-g_8-tetramethylester* sowie bei *Oxophylloerythrinmonomethylester* u. *Phäoporphyrin-b_7-trimethylester*. — Auf Grund der Ergebnisse machen Vff. bestimmte Aussagen über die Feinstruktur der n. Porphyrine. Für die Struktur der n. Porphyrine ergibt sich Formel (I). Schließlich wurden noch die Absorptionsspektren von *Rhodin-g_3-monomethylester*, (*4-Desäthyl*)-*desoxyphylloerythrinmonomethylester* u. *β,δ-Diiminokoproporphyrin II* gemessen. Da das letztere den n. Porphyrinen gleicht, wird bei den Brücken *β* u. *δ* tertiärer Stickstoff angenommen. (Z. physik. Chem. Abt. A. **175**. 405—37. März 1936. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

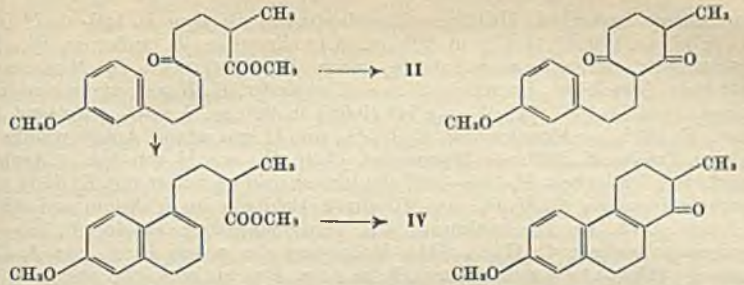


A. Stern und **Hans Wenderlein**, *Über die Lichtabsorption der Porphyrine.* V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Absorptionsspektren mehrerer *Porphyrinoxime* (*6-Propionylpyrroporphyrin-XV-monomethylesteroxim* u. [*2-Desäthyl*]-*2-acetylrhodo-*

porphyrin-XV-dimethylesteroxim) u. einiger Oxime der *Chlorophyll-b*-Reihe untersucht. Während bei den n. Porphyrinen mit einer oximierten Carbonylgruppe der Einfluß der Oximgruppe auf die Lichtabsorption gering ist, tritt bei Oximierung einer Carbonylgruppe im isocycl. Ring der Einfluß stärker hervor. Die Spektren dieser Porphyrine haben noch „Rhodotyp". Neuere Unterss. an dem *Mono-* u. *Dioximen der Porphyrine* mit *2 Carbonyl*gruppen ([*2-Desäthyl*]-*2-acetylrhodoporphyrin-XV-dimethylester*) bestätigen die früher entwickelten Anschauungen über die Feinstruktur der Porphyrine. — Die Absorptionskurven von Porphyrinen, die die Nitrilgruppe direkt am Porphingerüst tragen (*1,3,5,8-Tetramethyl-4-cyanporphin-6,7-dipropionsäuremethylester*), zeigen ausgeprägten „Rhodotyp". — Durch Einführung einer Formylgruppe in das Dihydroporphinsystem (*4-Formyldeuteroporphyrin-IX-dimethylester*) wird die Rotbande I des Absorptionsspektrums sehr erniedrigt, durch Oximierung der Formylgruppe jedoch wieder stark erhöht. — Für *Oxochloroporphyrin-e_4-dimethylesteroxim* wird „Ätiotyp" festgestellt, ebenso für *Phäoporphyrin-b_6-dimethylesterdioxim*. Auch bei *10-Äthoxyphäoporphyrin-b_6-dimethylestermonoxim* tritt keine wesentliche Änderung in der Absorption ein. Bei Beseitigung der Carbonylgruppe am isocycl. Ring durch Oximierung bleibt also der modifizierte „Ätiotyp" erhalten. — Vff. betrachten dies als Beweis dafür, daß die Carbonylgruppe der Carbmethoxygruppe in 3-Stellung (*Chlorophyll-b*-Reihe) nicht an einem Pyrroleninkern des Porphingerüstes haftet. Auf Grund der Ergebnisse nehmen Vff. noch einmal eine Typenzuordnung vor (vgl. vorst. Ref.). — Die früher entwickelten Anschauungen über die Feinstruktur der n. Porphyrine werden wiederum bestätigt gefunden. — Im Hinblick auf die Veröffentlichung von HAGENBACH, AUERBACHER u. WIEDEMANN (vgl. zweitvorst. Ref.), die bei dem Vergleich der Absorptionsspektrentypen von *Phyllo-* u. *Rhodoporphyrin* keine Unterschiede feststellen, verweisen Vff. auf ihre frühere Mitteilung (C. **1935**. II. 3779) in der „*Phyllo*"- u. „*Rhodotyp*" als stark unterschieden herausgestellt worden sind. Hinsichtlich des Systems *Porphin-Dihydroporphin* wird die Feststellung gemacht, daß zum „*Chlorintyp*" (6 Banden im sichtbaren Licht) sämtliche *Phorbide* der *a*-Reihe u. die *Chlorine* gehören. Mit der Formylgruppe in 3-Stellung tritt Übergang in „*Rhodintyp*" ein. Gemessen wurde: *Rhodin-g_7-trimethylesteroxim*. — Die Anlagerung von Diazoessigester verursacht nur eine geringe spektrale Veränderung (*Methylphäophorbid-b-diazoessigesteranlagerungsprod.*). — Oximierung (*Methylphäophorbid-b-Diazoessigestermonoxim* u. *-dioxim*) drückt sich auch hier wieder in der Erhöhung der Bande I aus. — Bei Einführung von Mg in das *Dihydroporphin*system (*Methylchlorophyllid a*) findet wieder eine große Erhöhung der Rotbande I statt, die Verschiebung der Bandenmaxima ist beträchtlich. — Der Einfluß der Carbmethoxygruppe auf die Lichtabsorption in 6-Stellung bei den *Chlorinen* (*Dihydrophyllochlorinmonomethylester*) wird als gering festgestellt. — Durch eine Formylgruppe bzw. eine andere sich frei auswirkende Carbonylgruppe am γ-C-Atom des Porphinsystems wird das Porphinspektrum vollkommen geändert. — Bei *Rhodoporphyrin-XV-γ-carbonsäureanhydridmonomethylester* sind Bande I u. II des Absorptionsspektrums sehr erhöht u. Bande III u. IV erniedrigt. Obwohl die Substanz grüne Farbe hat, besitzt sie dennoch Porphinstruktur. — Bei den *Purpurinen*: *Phäopurpurin-18-monomethylester* u. *Phäopurpurin-7-trimethylester* bleibt der Grundtyp der *Chlorine* erhalten. — Ferner wurde die Lichtabsorption eines teilsynthet. *Chlorins*, des *Dihydrophyllochlorinmonomethylesters* bestimmt u. als ident. mit der des natürlichen Prod. festgestellt. (Z. physik. Chem. Abt. A. **176**. 81—124. März 1936. München, Techn. Hochsch.) SIEDEL.

Robert Robinson und **James Walker**, *Versuche zur Synthese sterinartiger Substanzen.* VIII. *Ein Ketomethoxymethylhexahydrophenanthren.* (VII. vgl. C. **1936**. I. 566.) Nach der in Teil III. (C. **1936**. I. 84) beschriebenen Methode wurde der Ester I dargestellt u. über das Dihydroresorcinderiv. II zum Hexahydrophenanthrenderiv. IV cyclisiert. Die Reihenfolge der beiden Ringschlüsse ließ sich umkehren: I wurde in das Dihydronaphthalinderiv. III u. das III entsprechende Säurechlorid nach DARZENS in IV übergeführt.

Versuche. *m-Methoxyzimtsäureäthylester*, $C_{12}H_{14}O_3$, aus m-Methoxybenzaldehyd (V) nach KINDLER u. PESCHKE (C. **1932**. II. 861) u. anschließendes Umestern mit alkoh. H_2SO_4 in Bzl., Kp.$_{14}$ 172°. — *m-Methoxyzimtsäure*, $C_{10}H_{10}O_3$, aus 1 Mol. V + 1 Mol. Malonsäure + 0,15 Mol. Pyridin bei 100°, Ausbeute über 90%. — *m-Methoxyphenylpropionsäureäthylester*, $C_{12}H_{16}O_3$, mit H_2 + Pd-$SrCO_3$ in Methanol, Kp.$_{10,5}$ 145—146°; zur Überführung in den *m-Methoxyphenylbuttersäureester* vgl. Teil III. (l. c.). — *α-Acetyl-α'-methylglutarsäurediäthylester*, $C_{12}H_{20}O_5$, aus α-Methyl-



acrylsäuremethylester u. Acetessigester nach RUZICKA (Helv. chim. Acta **2** [1919]. 153) u. Umestern mit A. + H_2SO_4, Ausbeute 25%, Kp.$_{10}$ 147—150°. — *γ-Acetyl-α-methylbuttersäuremethylester*, $C_8H_{14}O_3$, daraus durch Verseifung u. Veresterung mit Diazomethan, Ausbeute 91%, Kp.$_{21}$ 110—112°, n_D^{18} = 1,4297. — *8-m-Methoxyphenyl-octan-5-on-2-carbonsäuremethylester*, $C_{17}H_{21}O_4$ (I), Na-α-Acetyl-α'-methylglutarsäure-dimethylester u. γ-m-Methoxyphenylbutyrylchlorid in Bzl. 15 Stdn. bei 20° u. 2 Stdn. bei 80° halten, nach Teil III. (l. c.) verseifen u. mit Diazomethan verestern, Fraktion vom Kp.$_{0,3}$ 170—200° durch H_2 + Pd-$SrCO_3$ von Spuren Cl befreien, Kp.$_1$ 210°, $n_D^{14,5}$ = 1,5082. — *γ-(6-Methoxy-3,4-dihydro-1-naphthyl)-α-methylbuttersäuremethylester*, $C_{17}H_{22}O_3$ (III), 15 g I bei —15° in 70 ccm H_2SO_4 lösen, nach 3 Stdn. auf Eis gießen, Kp.$_{0,5}$ 181—183°, n_D^{16} = 1,5480. — *1-Keto-7-methoxy-2-methyl-1,2,3,4,9,10-hexahydro-phenanthren*, $C_{16}H_{18}O_2$ (IV); a) III mit methanol. KOH verseifen, Säure mit $SOCl_2$ + Pyridin ins Chlorid verwandeln, dessen Lsg. in CS_2 mit $SnCl_4$ bei —10° behandeln. Nach 18-std. Stehen bei 20° mit Eis zers., Rohprod. 2 Stdn. mit Dimethylanilin auf 180° erhitzen; b) I in absol. Ä. bei 20° mit alkoholfreiem $NaOC_2H_5$ versetzen, nach 20-std. Stehen 1 Stde. kochen, mit Eis zers., alkal. Lsg. mit Ä. waschen, ansäuern, mit $CHCl_3$ ausziehen, festen Rückstand (rohes II) in feuchtem Bzl. mit P_2O_5 (vgl. l. c.) behandeln, Kp.$_{0,2}$ 175—180°, vom beigemengten 4-Methylisomeren durch Umlösen aus Methanol reinigen, hexagonale Prismen, F. 67—68°. — *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{22}H_{22}O_5N_4$, hellrote Nadeln, F. 221°. (J. chem. Soc., London **1936**. 192—95. Febr. Oxford, Univ.) LÜTTRINGHAUS.

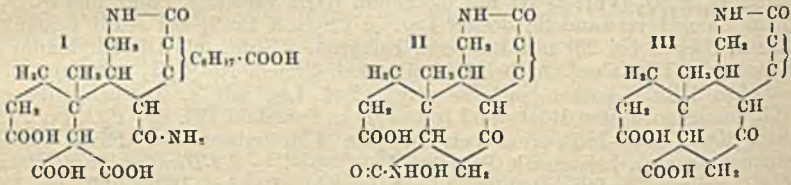
R. V. Oppenauer, *Synthese von Dehydroandrosteron durch Abbau von γ-Sitosterin aus Sojabohnen. γ-Sitosterinacetatdichlorid* liefert bei oxydativer Abspaltung der Seitenkette nach RUZICKA u. anschließender Entchlorung, Verseifung u. Reinigung über das Semicarbazon *Dehydroandrosteron = 3-Oxy-Δ-5,6-ätiocholenon-(17)*, das in allen Eigg. mit dem natürlichen Prod. ident. ist: F. 147—148°, $[\alpha]_D$ = +13,5° in A., Kapauneneinheit rund 210 γ. — *Oxim*, F. 190°. — *Benzoat*, F. 252—253°. (Nature, London **135**. 1039. 1935. Amsterdam, Pharmakol. Lab. d. Univ.) LÜTTRINGHAUS.

Sanji Kishi, *Untersuchung der Kaninchengalle.* I. Mitt. *Über zwei neue Gallensäuren, α- und β-Lagodesoxycholsäure und über Lithocholsäure.* Aus Kaninchengalle wurden neben *Desoxycholsäure* (I) u. relativ viel (0,4 g in 900 ccm) *Lithocholsäure* zwei neue Isomere von I isoliert, α-(II) u. *β-Lagodesoxycholsäure* (III). II, die als Na-Salz abgetrennt werden konnte, liefert bei der Brenzrk. eine *Choladiensäure*, die sich zu *Cholansäure* katalyt. hydrieren ließ. Durch CrO_3 wird II unter Verbrauch von 2 O zu *3,12-Diketocholansäure*, durch HNO_3 zu *Desoxybiliansäure* oxydiert, sie ist also eine 3,12-Dioxycholansäure u. I epimer. Da sie wie I keine wl. Digitoninverb. liefert, ist die räumliche Anordnung an C_3 die gleiche, also steht wohl das OH an C_{12} in *epi*-Stellung. II bildet keine Choleinsäuren. III ist ebenfalls eine gesätt. Dioxycholansäure u. liefert, mit CrO_3 oxydiert, eine neue *Diketocholansäure* (IV), die mit den bekannten *3,12-, 3,7-, 7,12-* u. *3,6-Diketocholansäuren* offenbar nicht ident. ist.

Versuche. *α-Lagodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{40}O_4$ (II): 3000 Gallenblasen gaben nach Auspressen 900 ccm Fl., nach Verseifung 119 g Rohsäuren. Durch Eg. wurde ein Teil von I als Eg.-Choleinsäure (53,5 g) entfernt. Die Ä.-Lsg. wurde von etwas Schmiere abgetrennt u. mit gepuffertem Alkali von verschiedenen p_H fraktioniert ausgeschüttelt. Die Ä.-Extrakte der angesäuerten Fraktionen vom p_H = 7,6 u. 8,3 schieden zunächst I ab, die Lsg. des Filtratrückstandes in Essigester schied rohe III ab, der Rückstand des Filtrates wurde in A. mit Na-Äthylat ins Salz übergeführt, das aus Methanol-A. umkrystallisiert wurde (0,5 g). Seine Lsg. in 60 ccm W. + 2 ccm A. schied bei tropfen-

weisem Zusatz von verd. HCl feine Nadeln (0,4 g) ab vom F. 156—157° (sintert ab 154°), $[\alpha]_D^{22} = +80,2°$ (1,4% in 90%ig. A.), allgemein ll., außer in W., Rk. nach LIEBERMANN: schwachrosa → rotgelb, nach PETTENKOFER u. MYLIUS negativ, das *Ba-Salz*, Nädelchen, ist wl. in W. — *Methylester*, $C_{25}H_{42}O_4$, viereckige Tafeln aus Methanol, F. 107—108°, $[\alpha]_D^{18} = +74°$ (0,6% in 90%ig. A.). — *Äthylester*, $C_{26}H_{44}O_4$, Prismen, F. 135°. — *Monoformiat*, $C_{25}H_{40}O_5$, aus II mit absol. Ameisensäure bei 100°, viereckige Tafeln, F. 202°. — *Monoacetat*, $C_{26}H_{42}O_5$, aus II mit Eg. + Acetanhydrid, aus verd. Eg. Plättchen, F. 188—189° (sintert ab 160°!), liefert mit KOH II zurück. — *α-Lagocholadiensäure*, $C_{24}H_{36}O_2$, aus II durch Erhitzen im Vakuum auf 320° u. anschließende Dest. im Hochvakuum, aus verd. Methanol Tafeln, F. 135—137°. — *β-Lagodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{40}O_4$ (III), Reinigung des rohen Prod. aus A.-Essigester, Prismen, F. 215° (0,15 g reine Säure), ll. in A. u. Eg., zl. in Ä. u. Essigester, Rk. nach LIEBERMANN rein gelb. — *Methylester*, $C_{25}H_{42}O_4$, lange Nadeln aus Ä.-PAe., F. 175°. — *Äthylester*, $C_{26}H_{44}O_4$, feine Nadeln, F. 172°, $[\alpha]_D^{16} = +34°$ (0,5% in 90%ig. A.). — *β-Lagodehydrodesoxycholsäure*, $C_{24}H_{36}O_4$ (IV), aus III mit CrO_3 in Eg., Nadeln, F. 222 bis 223° (Braunfärbung), $[\alpha]_D^{20} = +87,2°$ (0,9% in 90%ig. A.), indifferent gegen sd. Eg.-HCl, Rk. nach LIEBERMANN schwach rotgelb. — *Methylester*, $C_{25}H_{38}O_4$, aus verd. Methanol Tafeln, F. 136—138°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **238**. 210—20. 6/2. 1936. Tokio, Inst. f. Krebsforschg.) LÜTTRINGHAUS.

Martin Schenck, *Zur Kenntnis der Gallensäuren*. 48. Mitt. (47. vgl. C. **1936**. I. 1879.) Außer auf den früher beschriebenen 4 Wegen entsteht die Säure I auch bei mehrtägiger Einw. von HNO_3 auf die Ketolactamhydroxamsäure $C_{24}H_{36}N_2O_8$ (II) über III, welche Verb. wahrscheinlich eine Zwischenstufe sämtlicher Bildungswege



darstellt. Bei der Bldg. des Lactamamids aus dem Ketolactam ist die Mitwrkg. von HNO_2 erforderlich, welche intermediär eine Ketoximverb. liefert. Entfernt man die HNO_2 durch Zusatz von Harnstoff, so findet keine Lactamamidbldg. statt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **239**. 135—42. 1/4. 1936. Leipzig, Physiol.-chem. Abt. d. Vet.-physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Kazumi Yamasaki, *Über einige Choleinsäuren*. Vf. zeigt mit Hilfe eines Zustandsdiagramms, daß *β-Carotin* u. *Desoxycholsäure* eine *Molekularverb.* (F. 167°) bilden können im Verhältnis 1 : 4; bei Verss. zur Umkrystallisation u. präparat. Darst. zerfällt die Verb. in die Komponenten. — Aus Lebertran u. Desoxycholsäure erhielt Vf. Selachylalkohol-Choleinsäure, aus der nach der Spaltung mit Xylol u. Hydrierung *Batylalkohol* vom F. 68—69° gewonnen wurde. Aus dem Zustandsdiagramm von *Desoxycholsäure* mit *Batylalkohol* ist zu entnehmen, daß beide Verbb. im Verhältnis 8 : 1 eine *Molekularverb.* vom F. 186,5° bilden. Diese Verb. wurde auch präparativ dargestellt.

Versuche. *β-Carotin-choleinsäure*. (Tabelle u. Figur des Zustandsdiagramms s. Original.) — *Batylalkohol aus der Choleinsäure vom F. 185°*. Lsg. von 5,8 g Unverseifbarem aus Lebertran u. 29 g Desoxycholsäure in 580 ccm A. zur Trockne dampfen, mit der 5-fachen Menge A. aufnehmen u. mit W. fällen. Nach dem Waschen mit A. aus W.-A. umkrystallisieren; unreine Selachylalkohol-choleinsäure, F. 184—185°. 5 g dieser Säure mit 40 ccm Xylol kochen, in der Kälte von Xylolcholeinsäure abfiltrieren. Filtrat mit W.-Dampf dest. u. ausäthern. Wachsartigen Ä.-Rückstand mit Aceton digerieren. Acetonlöslichen Anteil (0,4 g) in Eg. mit Pt-Schwarz hydrieren. *Batylalkohol*, $C_{21}H_{44}O_3$. F. u. Misch-F. 68—69°. Obiger acetonunl. Anteil (0,1 g) besteht aus Batylalkohol, F. u. Misch-F. 67°. (Tabelle u. Figur des Zustandsdiagramms von *Batylalkohol-Choleinsäure* s. Original.) — *Präparative Darst. der Batylalkohol-choleinsäure*, $C_{21}H_{44}O_3 \cdot (C_{24}H_{40}O_4)_8$. Lsg. von 50 mg Batylalkohol u. 500 mg Desoxycholsäure in 3 ccm A. mit W. versetzen, Nd. aus verd. A. umkrystallisieren. F. 186—187°; wl. in A., Aceton, Eg., swl. in Ä. u. PAe.; $[\alpha]_D^{20} = +47,37°$. (J. Biochemistry **22**. 243 bis 249. 1935. Okayama, Physiol.-chem. Inst.) VETTER.

J. J. Pfiffner, Oskar Wintersteiner und **Harry M. Vars**, *Chemische Untersuchungen über die Nebennierenrinde. I. Fraktionierungsversuche an Hormonkonzentraten.* Bericht über die Arbeiten der letzten 2 Jahre. Der Test wurde nach der früher (PFIFFNER, SWINGLE u. VARS, C. **1934**. II. 2851) beschriebenen Methode an Hunden durchgeführt; 1 Hunde-Einheit (1 H.E.) = die minimale tägliche Kilodosis, die den Blutharnstoff-Stickstoff u. das klin. Bild von nebennierenexstirpierten Hunden n. erhält. Bei der jetzt durchgeführten Auswertung an verschiedenen Hunden beträgt die Fehlerbreite des Testes etwa ±50%. Die früher zur Gewinnung des Hormonkonzentrates beschriebenen Methoden (SWINGLE u. PFIFFNER, Amer. J. Physiol. **96** [1931]. 153. 164. 180; PFIFFNER, VARS u. TAYLOR, C. **1935**. I. 587) wurden modifiziert. Ganze Rinderdrüsen wurden mit A. extrahiert, A. entfernt, Rückstand mit Bzl. extrahiert, wobei Adrenalin zurückbleibt. Bzl. verdampft, Rückstand mit Aceton extrahiert. Das acetonlösliche Material zwischen Petroläther u. 70%ig. A. verteilt; Hormon in der alkoh. Phase, mit Permutit gereinigt. Hormon aus äth. Lsg. mit 0,05-n. HCl extrahiert; hieraus durch Extraktion wieder in äth. Lsg. überführt, daraus in 2-n. Natriumbicarbonatlsg., u. dieses wiederholt. Dem Hormon kommt nach diesen Verss. neutraler Charakter zu. Aus 100 kg Drüsen wurden 1,0—1,2 g fester Substanz erhalten, die im mg 100—200 H.E. enthielt (= „Ä.-Konzentrat"). Ä.-Konzentrat enthielt 1—3% N, prakt. keinen Schwefel u. keine Asche; keine Fällung mit Pikrinsäure, Flaviansäure u. Schwermetallsalzen. Das Ä.-Konzentrat reduziert BENEDICT-Lsg., diese Eig. ist jedoch unabhängig von der physiol. Wirksamkeit. Die akt. Substanz wird quantitativ gefällt mit Phenylhydrazin (oder seinem p-Nitro- u. p-Carboxyderiv.); die nach wiederholter Fällung überstehenden Lsgg. sind inakt. Durch Umsatz mit Benzaldehyd wurde die physiol. Wirksamkeit aus den Präzipitaten mit 25—100% Ausbeute zurückgewonnen. Die Fällungen waren uneinheitlich; die unter gleichen Bedingungen aus verschiedenen Fraktionen erhaltenen Mengen an Präzipitat gingen nicht der physiol. Wrkg. parallel. Die Fällungen mit Phenylhydrazin stellen wahrscheinlich Hydrazone u. keine Osazone dar; Absorptionsspektrum zeigt ein Maximum bei 301 mμ. Durch Benzoylierung in Pyridin wird das Hormon völlig inaktiviert. Wird in den zum Ä.-Konzentrat führenden Reinigungsstufen der Ä. durch Bzl. ersetzt, so wird ein „Bzl.-Konzentrat" erhalten (aus 100 kg Drüsen 0,4—0,5 g), das im mg etwa 250 H.E. enthält. Da der Verteilungskoeff. des Hormons zwischen Bzl. u. wss. Phase 1 : 3 oder 1 : 4 ist, muß sehr gründlich mit Bzl. ausgewaschen werden. Das der Aufarbeitung mit Ä. völlig entsprechende Schema vgl. im Original. Die weitere Reinigung des Bzl.-Konzentrates, die zur Isolierung von 5 unwirksamen Krystallisaten (A, B, C, D u. E) führte (vgl. nachstehende II. Mitt.), wurde folgendermaßen durchgeführt: 450 mg Bzl.-Konzentrat (250 H.E. pro mg) wurden mit 8 ccm Bzl. 15 Min. bei 60—70° extrahiert, Lsg. stark gekühlt; die Wirksamkeit war etwa gleichmäßig verteilt zwischen einem körnigen Nd. (Fraktion 2, 203 mg) u. der Lsg. (Fraktion 3, 230 mg). Der stark gefärbte Rückstand (Fraktion 1, 19 mg) wurde verworfen. Fraktion 2 in 2 ccm A. aufgenommen, mit 18 ccm W. ein gefärbtes Öl ausgefällt, das verworfen wurde. Wss. Lsg. gekühlt, krystalliner Nd. fiel aus (Fraktion 4, 22 mg, physiol. inakt.); hieraus Stoff B gewonnen. Lsg. mit Bzl. extrahiert, wss. Phase (Fraktion 5, 23 mg, physiol. inakt.) verworfen. Rückstand der Bzl.-Lsg. (122 mg) in 2 ccm Chlf. aufgenommen, über Paraffin/$CaCl_2$ krystalliner Nd. (Fraktion 10, 35 mg, physiol. inakt.); hieraus Stoff D. Das in Chlf. l. Material (Fraktion 9, 87 mg) wurde mit Fraktion 12 (s. unten) vereinigt. Fraktion 3 in der Bzl.-Lsg. wurde auf 8 ccm eingedampft; durch Zugabe von 3 Volumina Petroläther Fällung erhalten; diese wiederholt. Die vereinigten Lsgg. gaben krystallines Prod. (Fraktion 6, 112 mg, unwirksam); hieraus Stoff E. Präzipitat (116 mg) in 2 ccm Chloroform gel., durch Zugabe von 6 Voll. Tetrachlorkohlenstoff u. Stehenlassen in der Kälte Nd. erhalten (Fraktion 7, 76 mg); Rückstand der Lsg. (Fraktion 8, 40 mg) enthielt 300 H.E. im mg. Fraktion 7 wurde in Chlf. gel., durch fraktionierte Krystallisation Krystalle erhalten, die in Chlf. unl. waren u. zwischen 180—195° schmolzen (Fraktion 11, 10 mg, Wirksamkeit wohl weniger als 100 H.E. pro mg); sie bestehen möglicherweise aus Stoff B oder D in unreiner Form. Der in Chlf. l. Anteil wurde mit Fraktion 9 zu Fraktion 12 vereinigt (153 mg insgesamt). Die physiol. Wirksamkeit betrug 400 H.E. pro mg; es liegt ohne Zweifel ein Gemisch vor. — Aus der Fraktion 2 des Bzl.-Konzentrates wurde

*) Siehe auch S. 4316, 4325, 4327.
**) Siehe nur S. 4319, 4327.

Stoff B isoliert; aus der entsprechenden Fraktion bei der Aufarbeitung des Ä.-Konzentrates ließ sich Stoff A u. C erhalten. Auch aus dem der Fraktion 1 entsprechenden Rückstand bei der Reinigung des Ä.-Konzentrates wurde Stoff A u. C gewonnen. Eigg. der akt. Fraktion 12. Schwach gelber Sirup, ll. in absol. u. verd. Methyl- u. Äthylalkohol, Aceton, Chlf., Essigester, Pyridin, Dioxan u. Eg.; wl. in W., Ä. u. Bzl., unl. in PAe. u. Tetrachlorkohlenstoff. N-Geh. 1,6%; dieser rührt jedoch sehr wahrscheinlich nicht vom Hormon, sondern von Stoff E her. Bei der Dest. im Hochvakuum (10^{-4} mm) wurde über 100° ein physiol. unwirksames Krystallisat erhalten (Stoff E). Der bei 190° nichtflüchtige Rückstand war inakt. Die akt. Fraktion reduziert BENEDICTs Lsg. u. k. ammoniakal. Silberlsg. bei stark alkal. Rk. Mit Phenylhydrazin bildet sich ein gelbes amorphes Präzipitat. Mit 10%ig. Natriumbisulfitlsg. ganz geringe Fällung; aus der Lsg. kann die wirksame Substanz mit Chlf. extrahiert werden. Dies spricht gegen die Aldehydnatur des Hormons. Die alkoh. Lsg. zeigt im Ultraviolett eine selektive Absorption bei 236 mμ. Die Anwesenheit eines α,β-ungesätt. Ketons in der akt. Fraktion wird vermutet; die Nichtfällbarkeit mit Semicarbazid u. Hydroxylamin schließt dies nicht aus, da andere Gruppen im Molekül für die Löslichkeit verantwortlich sein können. Die Anwesenheit von Oxygruppen im Hormon wird aus der Inaktivierung mit Benzoylchlorid in Pyridin geschlossen. (J. biol. Chemistry **111**. 585—97. Nov. 1935. New York, Columbia Univ., Dep. of Biological Chemistry, College of Physicians and Surgeons, and Princeton, Princeton Univ., Biol. Lab.) WESTPHAL.

Oskar Wintersteiner und **J. J. Pfiffner**, *Chemische Untersuchungen über die Nebennierenrinde.* II. *Isolierung verschiedener physiologisch inaktiver Krystallisate aus aktiven Extrakten.* Die Gewinnung der in der I. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) erwähnten 5 inakt. Krystallisate wird beschrieben.

Versuche. Abtrennung der Stoffe A, B u. C. Das Gemisch dieser 3 Stoffe ist in dem beim Abkühlen eines Bzl.-Extraktes der „Ä.-Konzentrate" ausfallenden Nd. (Fraktion 2) enthalten. (Die Bezeichnungen u. Bezifferungen entsprechen den in der I. Mitt. angewandten; die Angaben über die Ausbeuten beziehen sich jeweils auf 100 kg frische Drüsen. Alle FF. sind unkorrigiert.) Durch langsame Krystallisation aus 10%ig. A. ließ sich Stoff B (20—30 mg) in rohem Zustande gewinnen (Fraktion 4). Aus der Mutterlauge bildete sich nach wiederholtem Waschen mit Bzl. u. längerem Stehenlassen ein Nd., der aus einem Gemisch von Stoff A u. C bestand. Diese beiden Stoffe ließen sich aus Bzl.-Konzentraten nicht darstellen; sie sind in Bzl. schwerer l. als in Ä. Die Aufarbeitung der Fraktionen 1 u. 2 eines Ä.-Konzentrats lieferte ein Gemisch von A u. C (60—80 mg); durch Auflösen in möglichst wenig w. Methanol u. Zufügen von 7 Voll. Bzl. wurde Stoff A in verhältnismäßig reinem Zustand ausgefällt, Stoff C blieb in Lsg. Eindampfen der Mutterlauge, Aufnehmen in wenig Methanol u. Zugabe von 5 Voll. W. unter Erwärmen lieferte beim Abkühlen unreinen Stoff C in krystallisierter Form. Stoff A. Rohprod. wurde zuerst aus absol. Methanol umkrystallisiert; dann in wenig h. Methanol gel., 3 Voll. Essigester zugegeben, durch kurzes Kochen der Methylalkohol größtenteils entfernt. Bei langsamem Abkühlen hexagonale Blättchen, F. des reinen Stoffes 213—214°, manchmal schwache Sinterung bei 160°. Der besonders bei weniger reinen Präparaten auftretende doppelte F. wird auf das Vorliegen einer polymorphen Modifikation zurückgeführt; die Substanz wird dann bei 155—160° fl., zwischen 165 u. 170° wieder fest u. schm. endgültig über 200°. Ausbeute an reinem Stoff etwa 20 mg. Zl. in k., ll. in h. Methyl- u. Äthylalkohol, wl. in k. W., Bzl. u. Essigester. Analyse u. Mol.-Gew.-Best. ergibt $C_{20}H_{34}O_5$ oder $C_{21}H_{36}O_5$. Stoff A hat keine reduzierenden Eigg. Stoff B. Rohprod. zunächst aus 50%ig. Methanol umkrystallisiert; weiße Nadeln, wie Stoff A aus Gemisch von Methanol u. Essigester umkrystallisiert. Die FF. der Krystallisate liegen bei 208—211° (rechtwinklige Prismen), 216—218° (quadrat. Prismen); Hauptfraktion bei 210—214° (lange Prismen). Das Präparat wird für möglicherweise noch nicht ganz einheitlich gehalten; die Mischung mit Stoff A gibt eine F.-Depression. Stoff B ist zl. in k. Methanol u. A., wl. in k. Bzl., Essigester u. Chlf., u. fast unl. in Ä. u. W. Die Analyse der reinsten Fraktion spricht für $C_{21}H_{32}O_5$. B reduziert BENEDICTs Lsg. u. stark alkal. Silberlsg. beim Erhitzen. Mit Phenylhydrazin u. p-Nitrophenylhydrazin entstanden erst beim Erhitzen amorphe Prodd. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gelbe Nadeln, aus A. F. 194°. Stoff C. Nur in geringer Menge erhalten; aus 20%ig. A. in glänzenden Nadeln, F. 126—128°. Löslichkeit etwa wie bei Stoff A, jedoch leichter l. in k. W. u. Bzl. Keine reduzierenden Eigg. Zus. vielleicht $C_{24}H_{40}O_7$. Stoff D. Aus Fraktion 10, F. unscharf u. unter Zers. 170 bis 208°; aus absol. Methylalkohol lange Nadeln, F. 200—220°, nach zweimaligem

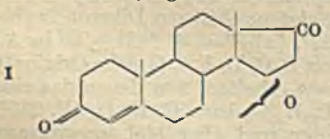
weiterem Umkrystallisieren aus Methanol/Essigester F. 236—239° unter Zers. Ausbeute etwa 6 mg. Der Stoff D reduziert BENIDICTs Lsg. beim Erhitzen. In Methanol u. A. leichter l. als Stoff B. Analyse gab 69,52% C u. 8,99% H. Die analyt. Charakterisierung der 4 beschriebenen Stoffe wird als eine vorläufige angesehen. Das Verh. der Fraktion 11 läßt auf weitere Stoffe mit reduzierenden Eigg. schließen; es wurden 8 mg krystalline Substanz vom F. 205—211° unter Zers. isoliert, sie soll stärker ungesätt. u. ebenfalls physiol. inakt. sein. Stoff E. Krystallisierte aus Fraktion 6 beim langsamen Entfernen des Lösungsm.; durch Waschen mit k. Bzl. ließen sie sich von anhaftendem Öl befreien. Nach dieser Reinigung waren die Krystalle unl. in PAe. Aus w. Essigester oder Bzl. große hexagonale Blättchen, F. 158—161°. Ausbeute etwa 25 mg. Der Stoff E enthält N, er sublimiert leicht beim Erhitzen über den F. Er ist ll. in Methanol, A. u. Chlf., etwas l. in k. W., ll. beim Erwärmen; wl. in k. Bzl., A. u. Essigester. Zus. $C_{11}H_{18}O_2N_2$. Kein freier Amino-N, dieser erscheint jedoch zu 50% des Gesamt-N nach Hydrolyse mit 20%ig. HCl. Rk. in wss. Lsg. neutral, kein unl. Pikrat, Pikrolonat oder Flavianat; mit Phosphorwolframsäure stumpfe Prismen. Diketopiperazinrkk. mit Pikrinsäure u. m-Dinitrobenzol nach ABDERHALDEN u. KOMM, sowie mit Kaliumquecksilberjodid positiv. Wahrscheinlich liegt das *l-Leucyl-l-prolinanhydrid* vor. Dieser synthet., von FISCHER u. REIF (C. **1908**. II. 1729) erhaltene Stoff schm. bei 150—160° u. zeigt gleiche Löslichkeitseigg. wie Stoff E. — Der physiol. inakt. Stoff B wird für ident. gehalten mit dem von KENDALL u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry **105** [1934]. XIV; Proc. Staff Meetings Mayo Clin. **9** [1934]. 245) als das Hormon der Nebennierenrinde beschriebenen Stoff vom F. 210°; ein Vergleich der Eigg. macht dies deutlich. Die Prüfung des Stoffes B im Tiervers. ergab mit maximal 40 γ pro kg u. Tag keinerlei Wrkg., er enthält also weniger als 25 HE. pro mg (vgl. dazu die in der I. Mitt. angegebenen Wrkg.-Werte der angereicherten Präparate). Auch die Mischung der inakt. Stoffe zeigte keine Wirksamkeit. (J. biol. Chemistry **111**. 599—612. Nov. 1935. New York, Columbia Univ., Departm. of Biological Chemistry, College of Physicians and Surgeons.) WESTPH.

T. Reichstein, *Über Cortin, das Hormon der Nebennierenrinde. Cortin* (I), das Hormon der Nebennierenrinde kann aus Extrakten durch Verteilung zwischen *Pentan* u. 20%ig. Methanol angereichert werden. (Auswertung nach dem EVERSE-DE FREMERY-Test an Ratten); bei größeren Chargen empfiehlt sich eine vorhergehende Konzentrierung nach PFIFFNER u. VARS (C. **1935**. I. 587). Die Weiterreinigung geschieht durch Fällung mit *Ketonreagenzien* (Semicarbazid, GIRARDs Reagens), wobei die „Ketofraktion" eine hohe Aktivität besitzt (ca. 0,33 mg pro Ratteneinheit). Die solchermaßen erhaltenen Fraktionen (keto- u. ketonfrei) sind opt.-akt. u. besitzen starkes Red.-Vermögen. Die Ketofraktion besitzt die Durchschnittszus. $C_{21}H_{32}O_5$, sie besteht jedoch aus einem Gemisch; die Ultraviolettabsorption bei 240 mμ deutet auf die Anwesenheit von α-β-ungesätt. Keton. Aus den biol. unwirksamen ketonfreien Fraktionen isolierte Vf. 7 Substanzen A—G, die (mit Ausnahme einer ungeprüften) sämtlich biol. unwirksam sind. *Substanz A*, $C_{21}H_{36}O_5$. Blättchen aus A., F. 222 bis 224°, unzers. sublimierbar, $[\alpha]_D^{19} = +16° \pm 1°$; Substanz A enthält 4—5 OH-Gruppen (ZEREWITINOFF), die Tetra- oder Pentaacetylverb. hat F. 150—151°; 3 der OH-Gruppen sind wahrscheinlich benachbart (CRIGEE-Spaltung); *Monoacetonverb.*: F. 209—210°. — *Substanz B* (ist evtl. ein Kunstprod.). Nadeln aus A., F. 253—255°, unzers. sublimierbar. — *Substanz C*, $C_{21}H_{34}O_5 \pm H_2$. Nadeln aus A., F. 253—256° (korr., Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +69,8° \pm 2,5°$ in A. *Semicarbazon*, $C_{22}H_{37}O_5N_3 \pm H_2$, F. 243 bis 245° (korr., Zers.). — *Substanz D*, $C_{21}H_{34}O_5 \pm H_2$. Körner aus A. oder Aceton, F. 230—238° (korr., Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +66° \pm 1,5°$ in A. *Semicarbazon*, $C_{22}H_{37}O_5N_3 \pm H_2$, F. 327—329° (korr., Zers.). — *Substanz E*, $C_{21}H_{34}O_5 \pm H_2$. Krystalle aus Aceton-W., F. 126—129°, $[\alpha]_D^{20} = +87° \pm 2°$ in A. (reduziert nicht alkal. Silberlsg. in der Kälte im Gegensatz zu Substanz C u. D). *Semicarbazon*, F. 280—285°. — *Substanz F*. Wahrscheinlich ein Diketon, $C_{21}H_{30}O_5$; das *Disemicarbazon* hat $C_{23}H_{36}O_5N_6 \pm H_2$ (kein scharfer F., daher ist Reinheit unsicher). Uviolabsorption bei 270 mμ, entsprechend der Absorption der Ausgangsfraktion bei 240 mμ. — *Substanz G* ist ein Diketon, wahrscheinlich $C_{18}H_{24}O_3 \pm C \pm H_2$. Blättchen, F. 216—223°, $[\alpha]_D^{20} = +262° \pm 3°$ in A., Absorptionsbande bei 235 mμ (Absorptionsspektrum von A, C, D, F u. G siehe Original). Außer diesen Substanzen wurden 2 weitere Krystallisate erhalten, von denen das eine (F. 222°) mit der von KENDALL isolierten Substanz $C_{20}H_{30}O_5$ bzw. $C_{21}H_{34}O_5$ (F. 210°) ident. sein kann; dieses Krystallisat u. seine Begleiter sind aber biol. unwirksam. Substanz A ist ident. (Misch-F.) mit Substanz 1 von PFIFFNER u. WINTERSTEINER (vorst. Ref.). Substanz C ist wohl mit Nr. 5 (F. 236—239°), Substanz E mit Nr. 4

(F. ca. 127°) ident. — Aus den fetthaltigen Rückständen des Rohextrakts wurden *Glycerinmonopalmitat* (F. 72,5—73°) u. eine *S-haltige Verb.* $C_4H_{10}O_3S$ (wohl aliphat. Trioxysulfid oder Dioxysulfoxyd) isoliert. — Es scheint wahrscheinlich, daß die krystallisiert erhaltenen Verbb. mit 21 C- u. 5 O-Atomen chem. nahe verwandt sind u. daß auch die biol wirksame Substanz der gleichen Körpergruppe angehört.

Versuche. *Anreicherung mit Pentan-W.* Alkoh. Rohextrakt aus 50 kg Drüsen nach Zusatz von 100 ccm W. von A. befreien, bei kongosaurer Rk. (HCl) 3-mal mit insgesamt 1200 ccm Pentan ausschütteln, dann 10-mal mit je 100 ccm 0,1-n. HCl nachwaschen. Schwach lackmussauren wss. Extrakt im Vakuum auf 50 ccm einengen, dann erschöpfend mit Ä. extrahieren. 1,4 g Extrakt(= ca. 800 Ratteneinheiten), der nach Entfernung saurer u. bas. Begleitstoffe sich auf 1 g vermindert. 0,5 g dieser Fraktion C 9 mit 10 ccm 10%ig. methylalkoh. Semicarbazidacetatlsg. stehen lassen: 0,2 g „ketofreies" u. 150 mg Rohsemicarbazon. Aus dem schwerstlöslichen Teil hiervon wird *Substanz F*, $C_{23}H_{38(36)}O_3N_6$ gewonnen. — *Trennung größerer Chargen.* Aufarbeitung von Extrakten aus 250 kg Drüse nach PFIFFNER u. VARS: 110 g *„ätherlösliche Fettrückstände"* u. 2,5 g *Konzentrat C 13* (Wirksamkeit: 1,5 mg pro Tag u. Ratte). Reinigung der ätherlöslichen Fettrückstände mit Pentan liefert 0,8 g *C 13 a* (biol. wirksam wie C 13). Trennung der Fraktionen mit GIRARD-Reagens liefert aus insgesamt 9,8 g C 13 3,55 g *„Ketofraktion" C 17* (0,33 g pro Tag u. Ratte) u. 5,15 g *„ketonfreies" C 16* (unwirksam); C. 13 a liefert 1,46 g *„ketonfreies" C 16 a* u. 1,8 g *„Ketofraktion" C 17 a* (wirksam wie C 17). *Eigg. der Fraktionen. Fraktion C 16.* Lösen in Aceton, Zusatz von Toluol bis zur Trübung. Krystalle von *Substanz A.* Ausbeute an Reinprod. ca. 200 mg; F. 222—224°, ll. in A., Methanol, wl. in Bzl. u. Ä. Hydrierung mit Ni bei 100 at u. 100—140° ist ohne Einw. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin. $C_{29}H_{44}O_9$ oder $C_{31}H_{46}O_{10}$, flache Nadeln, F. 150—151°. *Monoacetonverb.*, $C_{24}H_{42(40)}O_5$. Aus Substanz A in Aceton unter Zusatz von wasserfreiem $CuSO_4$ durch 5-tägiges Schütteln; sternförmige Nadeln, F. 209—210°. — Bei der Einw. von *Bleitetraacetat* entsteht Formaldehyd; es werden 2,5 O-Atome pro Mol Substanz A verbraucht. — *Substanz B.* Kann durch Hochvakuumsublimation von Substanz A getrennt werden. Lange Nadeln, F. 253—255° (unkorr., zugeschm. Röhrchen). — *Fraktion C 17.* Bräunlich glasige M., Durchschnittszus. $C_{21}H_{32}O_5$; biol. stark wirksam. *Oxydation* von 300 mg mit Ag_2O in W. liefert 170 mg *„Neutralkörper" C 18* (biol. stark wirksam), 143 mg ätherlösliche Säuren u. 45 mg ätherunlösliche Säuren. Umkrystallisation von C 18 aus Aceton-Toluol liefert 22,5 mg *Rohsubstanz E* (biol. inakt.). *Semicarbazon*, $C_{22}H_{37}O_5N_3$. Kugelige Drusen, F. 280—285°. — Von den ätherlöslichen Säuren konnten nur 5 mg krystallisiert erhalten werden (F. 223—226°). — *Fraktion C 16 a.* Aus der Acetonlsg. fällt mit Toluol 350 mg Rohkrystallisat. Krystallisation aus h. Aceton liefert Substanz C u. D (zum Teil mechan. Trennung). *Substanz C*, $C_{21}H_{34}O_5$, lange Nadeln, F. 255—256°, swl. in A. u. Aceton. *Semicarbazon*, $C_{22}H_{37}O_5N_3$. Spitzenfraktion, F. 265—267°; Hauptfraktion, F. 243—245°. — *Substanz D*, $C_{21}H_{36(34)}O_5$. Krystallkörner, F. 230 bis 238° (zers.), l. in A. u. Aceton. *Semicarbazon*, $C_{22}H_{37}O_5N_3$ (H_2O ?), Blättchen, F. 327 bis 329° (Zers.). — *Fraktion C 17 a.* Hydrierung mit alkoh. Nickel-Kieselgursuspension bei 135° u. 165 at: Ausbeute aus 200 mg = 19 mg. $C_{21}H_{36(34)}O_4$, lange Nadeln, F. 204 bis 217°. — *Substanz G.* 2 g Fraktion C 17 a mit GIRARD-Reagens in 4 Teile fraktionieren. $C_{18}H_{24(22)}O_3$, Blättchen, F. 220—223°. *Disemicarbazon*, $C_{20}H_{30}O_3N_6$, sehr feine Krystalle, Zers.-Punkt > 270°. — Durch Verseifung der pentanlöslichen Fette mit methylalkoh. KOH werden 90 mg Rohprod. eines S-haltigen Körpers, $C_4H_{10}SO_3$, F. 113—114,5°, erhalten. — *Glycerinmonopalmitat*, $C_{19}H_{38}O_4$. Krystallisation aus Bzn. u. Aceton. F. 72,5 bis 73°. Alkal. Verseifung liefert Palmitinsäure, F. u. Misch-F. 55—57°. (Helv. chim. Acta **19**. 29—63. 1/2. 1936. Zürich, Eidgen. Techn. Hochsch., Lab. f. organ. Chem.) VETTER.

T. Reichstein, *„Adrenosteron"*. *Über die Bestandteile der Nebennierenrinde.* (II. vorl. Mitt.) (I. vgl. vorst. Ref.) Da die Zus. der Substanz *G* aus Nebennierenrinde (ungesätt. Diketon; vgl. I. Mitt.), $C_{18}H_{24}O_3 \pm C \pm H_2$ eine ähnliche ist wie die einiger Keimdrüsenhormone, wurde sie biol. auf Brunst- u. Kammwachstumswrkg. geprüft. Substanz *G* besitzt keine Brunstwirksamkeit, dagegen ca. 1/5 der Wirksamkeit von Androsteron im Kapaunenkammtest (LAQUEUR). Vf. schlägt daher den Namen *Adrenosteron* u. die hypothet. Formel I vor (Absorptionsspektrum s. Original). (Helv. chim. Acta **19**. 223—25. 16/3. 1936. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Lab. f. organ. Chem.) VETTER.



E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_1. Allgemeine Biologie und Biochemie.

M. J. Shear, *Untersuchungen über Krebsentstehung. I. Die Erzeugung von Tumoren mit Kohlenwasserstoffen bei der Maus.* Tumoren wurden erhalten, wenn Krystalle von 1 : 2 : 5 : 6-Dibenzanthracen, 1 : 2-Benzpyren, Cholanthren oder Methylcholanthren subcutan verabfolgt wurden. (Amer. J. Cancer **26**. 322—32. Febr. 1936. Boston, Harvard Med. School.) KREBS.

Egon Lorenz und **M. J. Shear**, *Untersuchungen über Krebsentstehung. II. Der Nachweis von Dibenzanthracen in Mäusetumoren, die durch diesen Kohlenwasserstoff erzeugt sind.* Dibenzanthracen ließ sich spektroskop. in den durch diese Substanz erzeugten Tumoren nachweisen. Transplantate dieser Tumoren enthielten in der 5. oder 6. Generation kein Dibenzanthracen. Die Methode erlaubt den Nachweis in Mengen herunter bis zu $4 \cdot 10^{-5}$ mg pro ccm. (Amer. J. Cancer **26**. 333—43. Febr. 1936. Boston, Harvard Med. School.) KREBS.

Cushman D. Haagensen und **Otto F. Krehbiel**, *Die Morphologie der durch 1,2,5,6-Dibenzanthracen erzeugten Sarkome.* Die histolog. Unters. von 53 durch Dibenzanthracen erzeugten Tumoren ergab eine große Mannigfaltigkeit der Struktur. (Amer. J. Cancer **26**. 368—77. Febr. 1936. New York, Columbia Univ., Cancer Inst.) KREBS.

F. Vlès, A. de Coulon und **A. Ugo**, *Untersuchungen über die physikochemischen Eigenschaften der Gewebe in Hinsicht auf den normalen oder pathologischen Zustand des Organismus.* 20. Teil. *Verschiedene Wirkungen auf den Teerkrebs.* (Vgl. C. **1934**. II. 3788.) Acetonextrakte von Eigelb oder Pilocarpin scheinen die Entstehung von Teerkrebsen zu begünstigen, Alkohol-Ätherextrakte von Eigelb oder Stovarsol haben hemmende Wrkgg. (Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés **12**. 138—54. 1935.) KREBS.

F. Vlès, A. de Coulon und **A. Ugo**, *Untersuchungen über die physikochemischen Eigenschaften der Gewebe in Hinsicht auf den normalen oder pathologischen Zustand des Organismus.* 21. Teil. *Einfluß von Dunkelheit und Licht auf den Teerkrebs.* Im Gegensatz zu Angaben von SEELIG u. COOPER finden die Vff., daß Teerkrebse sich langsamer entwickeln, wenn die Tiere im Dunkeln gehalten sind. (Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés **12**. 255—77. Dez. 1935.) KREBS.

F. A. Hammet, *Die Wirkung von Cystindisulfoxyd auf Spontantumoren der Maus.* Tägliche Injektion von 0,0085 g Cystindisulfoxyd hemmte das Wachstum von spontanen Mäusetumoren. (Science, New York. [N. S.] **83**. 108—09. 31/1. 1936. Philadelphia, Lankenau Hosp.) KREBS.

E. Brumpt, *Die Wirkungslosigkeit der Halogensalze des Magnesiums für die Prophylaxe der spontanen Adenocarcinome der weißen Maus.* Weder Impf-, noch Spontantumoren der Nager werden im Wachstum durch eine an Mg-Halogen reiche Diät beeinflußt. (Bull. Acad. Méd. **115** ([3] 100). 400—15. 10/3. 1936.) KREBS.

Ryuzo Iwatsuru und **Masakazu Kawaguchi**, *Über den Einfluß des Hämatoxylins auf Atmung und Glykolyse des Rattenkrebses sowie der Milz bei krebstragenden Tieren.* Der O_2-Verbrauch des FLEXNERschen Rattenkrebses sowie der Milz von krebstragenden Ratten wurde durch Hämatoxylin 40—100% gesteigert, während Milz u. Leber gesunder Ratten in Ggw. von Hämatoxylin einen unveränderten O_2-Verbrauch aufweisen. (Biochem. Z. **284**. 163—68. 17/2. 1936. Osaka, II. Med. Klinik.) KREBS.

R. Bierich und **A. Lang**, *Veränderungen am Serumeiweiß von Krebskranken.* Der Tryptophangeh. des durch Na_2SO_4-Fällung fraktionierten Serumeiweißes wurde bestimmt. Die in Na_2SO_4 löslichere Albuminfraktion enthielt bei Krebskranken im Mittel 0,435%, bei Gesunden 0,504% Tryptophan. (Biochem. Z. **284**. 443—47. 19/3. 1936. Hamburg, Krebsinst.) KREBS.

Albert Claude und **Alexandre Rothen**, *Die Eigenschaften des ursächlichen Agens eines Hühnertumors.* XII. *Ultraviolettspektrum von gereinigten, das wirksame Prinzip enthaltenden Hühnertumorextrakten.* Die durch Ultrafiltration u. Adsorption an $Al(OH)_3$ gereinigten Tumorextrakte absorbierten zwischen λ 2950 u. 2450, doch bleibt zu zeigen, ob diese Absorption von dem tumorbildenden Prinzip herrührt. (Amer. J. Cancer **26**. 344—50. Febr. 1936. New York, Rockefeller Institute.) KREBS.

L. W. van Esveld, *Bereitung von „Cobratoxin" für klinische Zwecke, besonders für die Behandlung von Krebsschmerzen.* Albumine wurden durch Erwärmen auf 72° bei $p_H = 5$ gefällt, Hämolysin u. Hämorrhagin durch Schütteln mit Chloroform-Lecithin

aus dem Rohcobragift entfernt, ohne daß die schmerzlindernde Wrkg. wesentlich abnahm. (Biochem. Z. **283**. 343—57. 27/1. 1936. Utrecht, Ryks Inst. v. d. Volksgezondheid.) KREBS.

Michael Levine und **Hans Bergmann**, *Die Wirkungen von Steinkohlenteer und anderen Substanzen auf die Wurzeln von Allium cepa.* Morpholog. Veränderungen der Zwiebelwurzel unter der Einw. von Teer, Dibenzanthracen, Scharlach R u. Äther werden beschrieben. (Amer. J. Cancer **26**. 291—315. Febr. 1936. New York, Montefiori Hosp.) KREBS.

E_2. Enzymologie. Gärung.

Fritz Lipmann, *Oxydative Inaktivierung von Co-Zymase mit Präparaten von Schardingerenzym.* Im Anschluß an die früheren Verss. des Vf. über die reversible oxydative Inaktivierung von Glykolyse oder Gärung (C. **1935**. I. 911. 735) wird gezeigt, daß durch Zusatz von nach DIXON u. KODAMA (C. **1927**. I. 904) hergestellten Präparaten von Schardingerenzym in Ggw. von O_2 die Gärung durch Hefemacerat erheblich gehemmt wird. Durch Entfernen des O_2 wird die Gärung nicht wiederhergestellt. Dagegen setzt die Gärung wieder ein, wenn kleine Mengen von gekochtem Hefemacerat oder gereinigte Co-Zymase zugesetzt werden. (Nature, London **136**. 913—14. 7/12. 1935. Kopenhagen, Carlsbergstiftung.) HESSE.

Dagmara Talce-Niedra, *Die Katalase der Milchsäurebakterien.* In einer großen Anzahl von Stämmen der wahren Milchsäurebakterien (aus der Gruppe Streptococcus lactis) wurde Katalase nachgewiesen. — Entgegen der Meinung von KNUDSEN (C. **1933**. II. 2472) kann die Katalase nicht als Maß für die Qualität eines Sauerteiges dienen. (Lait **16**. 225—32. März 1936. Univ. von Lettland.) HESSE.

George H. Chapman, **Conrad Berens**, **Adeline Peters** und **Lillian Curcio**, *Koagulase und Hämolysinteste als Maßstäbe für die Pathogenität von Staphylokokken.* Die Unters. ergab, daß die Beobachtung der hämolyt. Wirksamkeit von Staphylokokken als einziges Maß für die Pathogenität ungenügend ist. Als wesentliches Hilfsmittel dient aber eine Best. der Koagulasewrkg. (gemessen an der Koagulierung von menschlichem Blutplasma + Citrat bei 37°, vgl. GROSS, Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I. **122**. 354). Stämme mit positivem Koagulasetest sind im allgemeinen pathogen, ohne Rücksicht auf ihre hämolyt. Wrkg. oder die im Nährmedium hervorgerufene Färbung. Jedoch ist die Ermittlung der Färbung insofern von Bedeutung, als hämolyt., nicht koagulierende Albusstämme meist nicht pathogen sind, dagegen hämolyt. Aureusstämme ohne Rücksicht auf Koagulasewrkg. gewöhnlich pathogen sind. (J. Bacteriol. **28**. 343—63. New York, Lighthouse Eye Clinic of the New York. Assoc. for the Blind.) HESSE.

Max Bergmann und **Joseph S. Fruton**, *Ein neuer Enzymtyp im Verdauungstraktus.* Nach früheren Feststellungen von BERGMANN (C. **1933**. I. 1956) werden Peptidbindungen, welche der CO-N-Bindung in Glycyl-l-prolin analog sind, von Erepsin, nicht aber von Pankreatin gespalten. Es konnte jetzt gezeigt werden, daß diese Hydrolyse von einem besonderen Enzym bewirkt wird. Dieses Enzym wird — im Gegensatz zu Erepsin, Dipeptidase u. Aminopeptidase — nicht von Cyanid gehemmt. — In manchen Proteinen (Kollagen, Gelatine) benötigen mehr als $^1/_4$ der vorhandenen Peptidwrkgg. dieses neue Enzym zur Spaltung. (Science, New York [N. S.] **83**. 306. 27/3. 1936. New York, ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) HESSE.

Teki Kumon, *Über das Vorkommen der Arginase im Riesensalamander.* In der Leber des Riesensalamanders finden sich größere Mengen von Arginase. Ferner findet sich Arginase in Niere u. im Blut dieses Tieres, während Pankreas, Herz u. Muskel frei von Arginase sind. (J. Biochemistry **22**. 41—43. 1935. Nagasaki, Med. Fak. [Orig.: dtsch.]) HESSE.

Ichimatsu Takahashi, *Beiträge zur Embryochemie der Amphibien.* VII. *Über Fermente im Riesensalamanderei.* (VI. vgl. KATAOKA, C. **1934**. I. 2445.) In Embryo mit Dotter (2.—3. Woche der Entw.) wurden Amylase, Glycerophosphatase u. Nuclease nachgewiesen, während Esterase, Trypsin, Arginase u. Urease fehlen. (J. Biochemistry **22**. 45—47. 1935. Nagasaki, Med. Fak. [Orig.: dtsch.]) HESSE.

P. S. Yang, *Hydrolyse von krystallisiertem Pepsin durch Trypsin.* Krystallisiertes Pepsin wird durch Trypsin bei $p_H = 5{,}6$ u. 37—39° hydrolysiert. Dabei ist die Abnahme der Aktivität des Pepsins begleitet von einem Zuwachs an Amino-N. (Chin. J. Physiol. **10**. 1—6. 15/2. 1936. Peiping, Peiping Union Med. Coll.) HESSE.

Leopold Weil, *Untersuchungen über enzymatische Histochemie. II. Eine Mikromethode für die Bestimmung der tryptischen Wirkung.* (I. vgl. C. **1936**. I. 3155.) Die neue Mikromethode für die Best. von Trypsin in Gewebeschnitten beruht auf Einwirkenlassen der Schnitte auf HAMMARSTEN-Casein bei $p_H = 8,4$ u. titrimetr. Best. der Carboxylgruppen nach Zusatz von Formaldehyd. Die Beststt. sind auf ± 0,00007 mg Aminostickstoff reproduzierbar. (Biochemical J. **30**. 5—10. Jan. 1936. Philadelphia, FRANKLIN-Inst.) HESSE.

B. Rubin und **L. Naumova**, *Beitrag zur Methodik der Bestimmung von Fermenten.* Bei Unters. der Enzyme von pflanzlichen Materialien ist folgendes zu beachten. Die Extraktion ist abhängig vom Mengenverhältnis von Material u. Lösungsm. So wird bei Kohl beim Extraktionsverhältnis 10 : 3000 etwa 14-mal so viel *Amylase* gel. als beim Verhältnis 10 : 100. Bei *Katalase* ist dieser Einfluß wesentlich geringer. — Verreiben des pflanzlichen Materials mit Sand finden die Vff. nicht zweckmäßig, da dabei die Menge der gel. Katalase verringert wird. — Katalase wird beim Filtrieren durch Filtrierpapier (Schleicher u. Schüll Nr. 598) erheblich adsorbiert. Die Extraktion wird zweckmäßig nicht beim natürlichen p_H, sondern bei annähernd neutraler Rk. (eingestellt durch Zusatz von Kalk) vorgenommen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] **1935**. **III**. 83—86. Moskau, Inst. of Vegetable Crops.) HESSE.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

P. K. Bose, *Der wirksame Stoff von Piper Chaba, Hunter.* Der wirksame Stoff der getrockneten Stengel von Piper Chaba, Hunter, erwies sich als *Piperin*, das zu 0,38% vorhanden war. (Sci. and Cult. **1**. 111. 1935. Calcutta, Univ. Coll.) BEHRLE.

G. Mackinney, *Blattcarotine.* Unters. der Blattcarotine von 59 verschiedenen Pflanzenspezies (aus 40 verschiedenen Familien) ergab, daß der größte Teil in allen Fällen aus *β-Carotin* besteht. 40 der Pflanzenspezies enthielten *α-Carotin* in Mengen, die zwischen Spuren u. 35% des Gesamtcarotingeh. variierten. Da sich die verschiedenen β-Carotinpräparate als ident. erwiesen, ist anzunehmen, daß die von SMITH u. MILNER (C. **1935**. I. 1066) beobachteten Unterschiede mindestens zum Teil auf andere Carotinoidkomponenten zurückzuführen sind, u. nicht auf Strukturunterschiede innerhalb der β-Carotine selbst. (J. biol. Chemistry **111**. 75—84. 1935. California, Stanford Univ.) CORTE.

P. L. Mac Lachlan, *Der Fettstoffwechsel bei Pflanzen mit besonderer Hinsicht auf die Sterine.* Unterss. an zwei Arten von Sojabohnen hinsichtlich der Änderungen des Steringeh. im Vergleich zu den gesamten Fettsäuren vor u. nach Keimung im Licht u. im Dunkeln. Während das Gesamtfett beim Keimen sich bedeutend verringerte, fand fortlaufend Synthese von Sterinen statt (im Dunkeln mehr als im Licht), u. während der Periode raschen Fettverbrauches ging eine erhebliche Veresterung der Sterine vor sich. Wie beim Tier scheint demnach auch bei der Pflanze eine enge Beziehung zwischen Sterin- u. Fettumsatz zu bestehen. (J. biol. Chemistry **113**. 197—204. Febr. 1936. Rochester, Univ., School Med., Dep. Biochem. and Pharmacol.) SCHWAIBOLD.

F. W. Satilov, *Stimulierung der Pflanzenentwicklung und der Fruchtereifung daran durch Äthylalkohol und vorübergehende Anaerobiose des Wurzelsystems.* An Tomaten wurde durch Wrkg. von Ä. auf die Pflanzen selbst ihre Entw. u. die Reifung der Früchte stimuliert. Der Ä. wurde mittels einer Spritze durch die Wurzel in die Pflanze eingeführt oder durch vorübergehende Anaerobiose in der Pflanze selbst erzeugt. Die Verss. erwiesen, daß Ä. den Ertrag an reifen Früchten von 16,4 auf 18,9 t je Hektar erhöhte u. die Reifungszeit abkürzte. Beste Konz. des angewendeten wss. Ä. war 4,5 bis 5,5%. Ä.-Bldg. durch Anaerobiose der Pflanze wurde durch Überflutung des Bodens während 2—3 Tagen kurz vor dem Reifen der Früchte bewirkt. In den Wurzeln wurden dann auf Trockengewicht 1,4135% Ä. gegenüber 0,0031% in der Kontrollpflanze nachgewiesen. Ausbeute an reifen Früchten 20,1 t/ha gegen 17,6 t der Kontrolle. Die Früchte zeigten n., bei den Aerobioseverss. sogar erhöhten Zuckergeh. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] **1936**. **I**. 94—96. Saratow, State Univ.) GROSZFELD.

V. L. Kretovič und **E. N. Riazanceva**, *Biochemische Veränderungen im Weizenkorn unter der Wirkung hoher Temperaturen.* Bei Erhitzen auf 90—130° wird das in A. l. Protein zunehmend mehr unl. Ebenso nimmt die Hydratation des Klebers dabei ab. Von Enzymen fällt schon durch Erhitzen des Kornes auf 90° die Katalasewrkg. stark, was als Indicator bei der Getreidetrocknung u. bei der Heißkonditionierung dienen

kann, zumal nahe Beziehung zwischen Katalaseaktivität u. Brotqualität besteht. Die Diastaseaktivität steigt bei 60—90° zunächst an, um erst bei höherer Temp. (105°) zu fallen. Diese Abnahme ist stark in W., schwach in Pufferlsg. bei $p_H = 5,2$, wobei die Hitzeveränderungen im kolloiden Zustand des Fermentträgers offenbar durch eine gleichmäßige Rk. des Mediums ausgeglichen werden. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] **1935. III.** 409—12. Moskau, Inst. f. Cereal Res.) GROSZFELD.

E_5. Tierchemie und -physiologie

* **R. Fischer**, *Die weiblichen Sexualhormone.* Übersicht über Physiologie u. therapeut. Verwendung des Follikelhormons, Corpus luteum-Hormons u. Hypophysenvorderlappenhormons. (Med. Welt **10.** 438—40. 28/3. 1936. München-Pasing.) WESTPHAL.

W. Herbrand, *Kongreßbericht. Praktische Ergebnisse der gynäkologischen Hormonforschung.* Diskussion über die Frage der period. Fruchtbarkeit u. Unfruchtbarkeit der Frau. Theorie von KNAUS. Hormonale Behandlung der Sterilität. Vitamin-E-Mangel. Hormonale Regelverschiebung, Inaktivierung des Hypophysenvorderlappens, Behandlung des Pruritus vulvae. Hypophysäre Genese der Eklampsie u. Nephropathie. Pathogenese der Hyperemesis. (Fortschr. d. Therap. **11.** 757—62. Dez. 1935. Berlin.) WESTPH.

K. David, S. E. de Jongh und **Ernst Laqueur**, *Beiträge zur Chemie und Biologie des Dihydrofollikelhormons (Dihydromenformon) und einiger seiner Ester.* Darst. des Östradiols [Dihydromenformons (I)]: 100 mg Östron (Menformon) in 10 ccm absol. A. gel., bei Siedetemp. mit überschüssigem Natrium reduziert, mit W. verd., kongosauer gemacht (HCl) u. die ausgefallenen Krystalle aus Bzl. u. A. umkrystallisiert. Nadeln vom F. 176—177° (alle FF. unkorr.). $[\alpha]_D = +81°$ (in Dioxan). Aus verd. A. krystallisiert der Stoff in glänzenden Plättchen, die je nach den Vers.-Bedingungen $^1/_2$ Mol. A. bzw. $^1/_2$ Mol. W. enthalten, die bei Zimmertemp. im Vakuum über konz. H_2SO_4 nicht entfernt werden können, sondern erst bei höheren Tempp. Auch aus Bzl. krystallisiert I mit Krystallbenzol, das aber schon beim Absaugen der Krystalle entweicht, wobei die Makrokrystalle in ein feines Pulver zerfallen. Diacetat des I: durch Kochen von 20 mg I mit 2 ccm Essigsäureanhydrid erhalten. Aus A. dünne Plättchen vom F. 125 bis 126°. Monobenzoat von I. 20 mg I in verd. NaOH gel. u. tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt. Benzoat aus A. Nädelchen vom F. 194—195°. Beim schnellen Abkühlen von 195° auf 110° zeigt das Monobenzoat einen 2. F. bei 174—175°. Aus der Schmelze beider Krystallformen läßt sich sowohl die niedrigschm., wie die hochschm. Modifikation erhalten. Dibenzoat von I. Durch weitere Benzoylierung des Monobenzoats mit Benzoylchlorid in Pyridinlsg. oder auch durch direkte Behandlung von I mit Benzoylchlorid in Pyridin erhalten. Aus A. Plättchen oder Nadeln vom F. 169,5 bis 170,5°. In k. 96%ig. A. äußerst schwer l. Das Dibenzoat zeigt zwei weitere FF. bei 144,5—145° u. bei 159—160°. Es wurden an verschiedenen physiol. Testrkk. ausführliche Unterss. vorgenommen, unter Verwendung möglichst verschiedener Methoden. Für die *Brunstwirkung* ergab sich, daß das Östradiol (I) an (303) Mäusen (subcutan in einer oder 3 Dosen in Öl) doppelt so wirksam, in wss. Lsg. (6-mal verteilt) etwas mehr als doppelt so wirksam, dagegen oral (bei 3-maliger Verteilung) nur ebenso wirksam ist wie Östron. Bei (182) Ratten war die Wrkg. in Öl (1 Dosis) 3-mal so stark, oral in Öl (3-malig gegeben) fast doppelt so stark wie die des Menformons. Monobenzoat erwies sich bei (141) Mäusen (3-mal in Öl) als schwächer (etwa $^5/_6$), bei (119) Ratten erheblich stärker (etwa 3—4-mal) wirksam als Östron. Das Dibenzoat u. Diacetat erwiesen sich an Mäusen als erheblich weniger wirksam (beim Dibenzoat etwa 170-mal) als das Östradiol. I wirkte auf die *Scheidenöffnung* infantiler Ratten fast 20-mal so stark wie Östron. *Wachstum der Mamma, Vergrößerung der Zitzen* bei Meerschweinchen erfolgt etwa doppelt so gut wie mit Menformon. Der sog. *antimaskuline Einfluß* eignete sich schlecht zu quantitativen Vergleichen. (Arch. int. Pharmacodynam. Therap. **51.** 137 bis 151. 1935. Amsterdam, Pharmako-Therapeut. Lab. d. Univ.) WESTPHAL.

László v. Dobszay, *Beitrag zur Kenntnis der Follikelhormonwirkung.* An älteren Säuglingen wurde festgestellt, daß nach Verabreichung von 50 000 M.-E. Follikelhormon in dem Scheidenepithel zunächst eine deutliche Glykogenablagerung eintritt, die nach weiteren 50 000 M.-E. sich noch vermehrt; es folgt eine Veränderung der Schleimhautstruktur u. dadurch die Desquamation des Epithels. Hierdurch wird das glykolyt. Ferment in Freiheit gesetzt, u. es tritt Glykogenspaltung bzw. Säurebldg. ein. Jetzt kann beim entstandenen sauren p_H die DOEDERLEINsche Flora sich ansiedeln u. die weitere Säurebldg. übernehmen. (Dtsch. med. Wschr. **62.** 342—43. 28/2. 1936. Szegedin [Szeged], Kinderklinik d. Kgl. Ungar. Franz-Josef-Univ.) WESTPHAL.

John H. Dingle, Roland K. Meyer und **Edwin L. Gustus**, *Wirkung gonadotroper und östrogener Hormone auf die Agglutininreaktion auf B. pertussis bei jugendlichen Tieren.* Jugendliche Ratten u. Kaninchen reagierten auf Injektionen von B. pertussis u. B. typhosus nicht mit solch starker Agglutininbldg. wie erwachsene Tiere dieser Spezies. Es ergab sich eine allgemeine Beziehung zwischen Agglutinintiter, Körpergewicht u. Sexualentw. (gemessen am Gewicht von Testes u. Samenblasen) u. dem Verhältnis, in dem diese Größen mit dem Alter zunahmen, wenn Ratten mit B. pertussis injiziert wurden. Gonadotropes Hormon aus dem Serum trächtiger Stuten, Prolan, Theelin oder Implantate von Hypophysen beeinflußten die Agglutininbldg. bei jugendlichen oder infantilen Ratten oder Kaninchen nicht, obwohl die Behandlung bei den Ratten deutliche Entw. der Gonaden u. accessor. Organe hervorrief. (J. Immunology **30**. 139—47. Febr. 1936. Kalamazoo, Michigan, The Upjohn Company, Departm. of Bacteriology and the Research Lab.) WESTPHAL.

Christian Hamburger, *Weitere Untersuchungen über die gonadotropen Hormone bei der trächtigen Stute.* Es werden die gonadotropen Hormone der trächtigen Stute durch eine Literaturübersicht u. eigene Verss. näher charakterisiert. Während sich bei der schwangeren Frau die gonadotropen Hormone aus Blut, Harn u. Placenta, die vom Chorionepithel abgeleitet werden, von den eigentlichen Hypophysenvorderlappenhormonen in vielen Punkten unterscheiden, verhält sich das Hormon der graviden Stute biol. wie ein echtes Hypophysenvorderlappensexualhormon. Die Unterss. wurden mit einem gereinigten Präparat aus dem Serum trächtiger Stuten, „*Antex-Leo*", durchgeführt; die Wrkg. dieses Stoffes als echtes Hypophysenvorderlappenhormon wurde durch folgende Rkk. bewiesen: 1. Ausgebreitete Follikelstimulation bei weiblichen infantilen Ratten u. Mäusen; 2. Neubldg. reifer Follikel u. gelber Körper bei hypophysektomierten weiblichen Ratten; 3. starke Entw. von Hoden u. Kamm bei jungen Hähnen; 4. bei jungen Macacus rhesus-Affen bedeutendes Ovarialwachstum (bis auf das 20-fache), Bldg. vieler reifer Follikel u. Brunstrk.; 5. Förderung von Keim- u. Zwischengewebe des Hodens u. von accessor. Geschlechtsorganen infantiler männlicher Ratten. Der Ursprungsort des Wirkstoffes ist noch unbekannt. (Endokrinologie **17**. 8—21. März 1936. Kopenhagen, Univ.-Inst. f. allgem. Pathologie, u. Biol. Lab. d. Chem. Fabrik LEO.) WESTPHAL.

S. C. Freed, *Eine einfache Methode zur Extraktion von Östrin und gonadotropen Hormonen aus einer einzigen Blutprobe.* (Vgl. C. **1936**. I. 2380.) In Anlehnung an eine Methode von SALMON u. FRANK (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **32** [1935]. 1236) verfährt Vf. folgendermaßen: Citratblut (mindestens 40 ccm) wird in 5 Voll. Aceton eingegossen, Fällung abzentrifugiert, mit 3 Voll. Aceton gewaschen, zentrifugiert. Vereinigte Acetonlsgg. zur Trockne gedampft, Rückstand mit Ä. extrahiert, mit wenig Öl versetzt, Ä. verdampft u. im Tiervers. ausgewertet. Die erhaltenen Werte stimmen mit den früher gewonnenen überein; 40 ccm Harn von nichtschwangeren Frauen enthielten 2—3 Tage vor der Menstruation mindestens 1 M.-E. Östrin. Zur Gewinnung des gonadotropen Hormons wird das Acetonpräcipitat 2-mal mit 200 ccm 50%ig. A. (p_H = 4,4) extrahiert u. 500 ccm 95%ig. A. zur Ausfällung der wirksamen Substanz zugesetzt. Die Fällung wird 2-mal mit 10 ccm Pufferlsg. (p_H = 4,4) extrahiert, mit 3 Voll. 95%ig. A. wieder gefällt u. in W. aufgenommen. Zentrifugiert, die überstehende Lsg. zur Ausfällung des Endprod. mit 95%ig. A. behandelt. Die Prüfung dieses Prod. im Tiervers. zeigt die gleichen Ergebnisse wie die von anderen Autoren; die Ausbeuten sind prakt. quantitativ. (Endocrinology **20**. 224—25. März 1936. Chicago, MICHAEL REESE Hospital, Departm. of Metabolism and Endocrinology.) WESTPHAL.

Walther Österreicher, *Gonadotrope Hormone des Hypophysenvorderlappens und menstrueller Cyclus. Quantitative Bestimmungen von Sexualhormonen (Hypophysenvorderlappen- und Follikelhormone) bei Gesunden, Geistes- und Nervenkranken.* IV. Mitt. (III. Mitt. vgl. C. **1934**. II. 2404.) Es ergab sich, daß zwischen den Schwankungen der Ausscheidung der gonadotropen Hormone des Hypophysenvorderlappens im Postklimakterium u. dem menstruellen Cyclus keine Beziehungen bestehen. Eine unabhängig von den Ovarien bestehende Periodizität in der Produktion der gonadotropen Hormone des Hypophysenvorderlappens war nicht nachzuweisen. Im Präklimakterium, im Klimakterium u. bei herabgesetzter Ovarialfunktion, auch zur Zeit der Geschlechtsreife, ließ sich eine vermehrte Ausscheidung des Follikelreifungshormons sowie des Luteinisierungshormons beobachten; letzteres war immer nur zu dem dem 1.—3. Tag der Menstruation entsprechenden Zeitpunkt nachweisbar, im Klimakterium fand es sich etwa 3-mal so häufig wie im Postklimakterium. In der Diskussion entwickelt Vf.

die Ansicht, daß die vermehrte Ausscheidung von Luteinisierungshormon während der Menstruation bzw. des ihr entsprechenden Zeitpunktes die Folge einer Enthemmung der Hypophyse durch das Absinken der Hormonproduktion von seiten des Ovars darstellt, die Menstruationshypophyse also in Analogie zur Kastrations- bzw. Klimakteriumshypophyse zu setzen wäre. Auf die prakt. Bedeutung des Vork. von Luteinisierungshormon bei noch erhaltener Menstruation als mögliche Fehlerquelle bei der Aschheim-Zondek-Rk. wird hingewiesen. (Klin. Wschr. **14.** 1570—74. 2/11. 1935. Wien XIII, Neurolog. Abt. d. Städt. Versorgungsheims Lainz.) Westphal.

Erich Engelhart, *Über eine neue Wirkung des Lactationshormons des Hypophysenvorderlappens auf Ovar und Uterus.* Reife weibliche Kaninchen, die längere Zeit isoliert gehalten worden waren, wurden 7 Tage lang mit 4—5 Taubeneinheiten *Prolactin* behandelt, das frei oder nahezu frei von gonadotropem Hormon war. Neben der vom 3. oder 4. Tage an zu beobachtenden bekannten Wrkg. an den Brustdrüsen mit täglich zunehmender Milchsekretion wurde an Ovarien u. Uterus der am 8. Tage getöteten Tiere folgendes festgestellt: am gesamten Ovar ist eine sehr starke diffuse Luteinisierung zu erkennen, ohne daß gesprungene Follikel oder Corpora lutea zu finden wären (auch mkr.). Neben vereinzelten größeren, nicht gesprungenen Follikeln mit Degenerationserscheinungen ist vor allem auffallend die starke diffuse Luteinisierung des gesamten Stromas, dessen Zellen ganz den Luteinzellen eines in Blüte stehenden Corpus luteum gleichen (Abb.). Am Uterus zeigt sich, daß der überlebende Uterusmuskel nicht auf Pituitrin reagiert, u. daß die Schleimhaut eine mehr oder weniger ausgeprägte prägravide Umwandlung aufweist (Abb.). Es wird hieraus geschlossen, daß die beschriebene Luteinisierung des ganzen Stromas eine Bldg. von Gelbkörperhormon verursachen kann. (Klin. Wschr. **15.** 424. 21/3. 1936. Graz, Univ.-Frauenklinik.) Westph.

Eskil Kylin, *Physiologie und Klinik der Nebennierenrinde. Mit besonderer Berücksichtigung der Beziehungen zu den Blutdruckkrankheiten.* Übersicht mit ausführlichen Literaturangaben. Besprechung der früheren klin. Befunde des Vf. im Original. (Zbl. inn. Med. **57.** 305—21. 18/4. 1936. Jönköping, Schweden.) Westphal.

A. Jores, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung der Nebennieren auf die Hypophyse.* I. *Änderungen in dem Gehalt der Hypophyse und des Blutes an Melanophorenhormon unter der Wirkung von Adrenalin und Cortidyn.* 12—15 g schwere weiße Mäuse erhielten einmalig größere Dosen *Adrenalin* (0,1 mg intraperitoneal) u. *Cortidyn* (1 ccm = 5 corticodyname Einheiten, Promonta). Der Geh. der Hypophyse an Melanophorenhormon (Mel.-H.) sank akut ab, um in dem Adrenalinvers. nach 1 Stde., in dem Cortidynvers. nach 6 Stdn. den Ausgangswert wieder erreicht zu haben. Im Blut des Kaninchens u. des Menschen ergab sich ganz analog ebenfalls eine Zurückdrängung der Produktion des Mel.-H. unter der Wrkg. der Nebennierenhormone. An 80 weißen Ratten wurden 5—14 Tage lang andauernde Verss. gemacht, durch Zuführung der genannten Hormone (pro die 0,4 ccm Adrenalinlsg. 1 : 10 000, 0,5—2,5 ccm Cortidyn, oder je die Hälfte beider Stoffe) entsprechende Veränderungen zu erhalten. Es ergab sich eine deutliche Zunahme an Mel.-H. u. eine Gewichtssteigerung der Hypophyse; diese beruht im wesentlichen auf einer Größenzunahme des Zwischenlappens. Es wird geschlossen, daß zwischen Mel.-H. u. Nebennierenhormon antagonist. Beziehungen vorliegen, u. daß das Mel.-H. ein wichtiger Faktor in den Korrelationen Nebenniere: Hypophyse ist. (Z. ges. exp. Med. **97.** 805—12. 1936. Rostock i. M., Mediz. Univ.-Klinik.) Westphal.

B. C. Guha, *Die störende Wirkung der Ascorbinsäure bei der chemischen Bestimmung von Adrenalin in der Nebenniere.* Vf. fand, daß Ascorbinsäure das Reagens von Folin (C. **1924.** II. 1719) ebenfalls reduziert, sie also vor dem Nachweis von Adrenalin entfernt werden muß. (Sci. and Cult. **1.** 111. 1935. Calcutta, Bengal Chem. and Pharmaceut. Works.) Schwaibold.

Emil Wischnowitzer, *Der Einfluß des verminderten Luftdruckes auf den Cholesteringehalt des Blutes.* An 62 Kaninchen wurde der Einfluß des um 280 mm Hg herabgesetzten Luftdruckes auf den Cholesteringeh. des Blutes, u. zwar an freiem u. Gesamtcholesterin im Plasma u. in den Erythrocyten, untersucht. Zur Best. des Gesamtcholesterins wurde die gravimetr. Methode von Windaus nach vorhergehender Extraktion nach Kumagava-Suto verwendet, während das freie Cholesterin nach Wacker u. Hueck bestimmt wurde. Es ergab sich, daß im Serum u. den roten Blutkörperchen von n. Kaninchen Cholesterin in beiden Formen vorkommt, u. zwar war das Verhältnis von freiem zu verestertem Cholesterin im Serum 1 : 1,8 u. in den Erythrocyten 1 : 0,4.

Unter vermindertem Luftdruck entstand bei den Kaninchen in den Erythrocyten u. im Serum eine Vermehrung des freien u. des Gesamtcholesterins. Nähere Einzelheiten u. Diskussion der Befunde siehe im Original. (Z. ges. exp. Med. **97**. 780—97. 1936. Krakow, Physiol. Inst. der JAGIELLONIschen Univ.) WESTPHAL.

Wolfgang Fröhling, *Das Verhalten des Blutcholesterins nach Öl- und Cholesterinbelastung beim gesunden und kranken Menschen.* Bei Gesunden steigt das freie u. das gesamte Cholesterin des Blutplasmas bei fett- u. stearinarmer Kost im Laufe des Tages etwas an, wobei eine Veränderung durch Öl oder Cholesterin-Ölbelastung nicht eintritt. Bei Leberzirrhose trat nach Cholesterin-Ölbelastung eine alimentäre Hyperlipämie auf (beim Normalen erst nach großen Cholesterindosen Hypercholesterinämie). Der Wirkungsmechanismus dieser alimentären Hypercholesterinämie bei Zirrhosen kann noch nicht erklärt werden. (Arch. Verdauungskrankh. **59**. 205—19. April 1936. Leipzig, Univ., Med. Klinik.) SCHWAIBOLD.

Takesi Inouye, *Der Restkohlenstoff- und Reststickstoffgehalt des Blutes des Ertrunkenen.* (Tohoku J. exp. Med. **25**. 491—503. 1935. Sendai, Univ.) PFLÜCKE.

J. G. Halpin, **C. E. Holmes** und **E. B. Hart**, *Die Salzbedürfnisse bei Hühnern.* In 5 Vers.-Gruppen wurden Zusätze von 0 bzw. 0,5 bzw. 1 bzw. 2 bzw. 5% Kochsalz vorgenommen. Verh., Wachstum, Eierzahl usw. war am besten bei 0,5 u. 1% Salz, 2% wirkten noch wenig schädlich, 5% stark schädlich (auch hohe Sterblichkeit). (Poultry Sci. **15**. 99—103. März 1936. Madison, Univ., Dep. Agric. Chem.) SCHWAIB.

Kenneth Haman, **Paul H. Phillips** und **J. G. Halpin**, *Die Verteilung und Speicherung von Fluor in den Geweben des legenden Huhnes.* Alle Organe enthalten kleine Mengen F, am meisten die Knochen. Zusatz von 0,1056% F zur Nahrung (als rohes Rockphosphat) erhöhte den F-Geh. der Gewebe (13—14-fach in Knochen, 2—3-fach in den weichen Geweben). (Poultry Sci. **15**. 154—57. März 1936. Madison, Univ., Dep. Agric. Chem.) SCHWAIBOLD.

H. E. Woodman, **R. E. Evans** und **A. Eden**, *Die Zusammensetzung und der Nährwert von Markstammkohl und Tausendkopfkohl.* Unterss. der Schwankungen des Geh. an Trockensubstanz im Laufe der Jahreszeiten u. die Verteilung in der Pflanze. Der Geh. an Reinprotein war mit 12,25% in der Trockenmasse sehr hoch (Sept.). Auch der Geh. an Mineralstoffen war hoch (Ca, Cl, K, S). Der Geh. an Fe, Mg u. P war befriedigend. Die Verdaulichkeitsverss. ergaben weitgehende Verdaulichkeit der Prodd., die im Winter sich kaum verringerte. Bzgl. Einzelheiten vgl. das Original. (J. agric. Sci. **25**. 212—38. April 1936. Cambridge, School Agric.) SCHWAIBOLD.

Masayoshi Ogawa, *Der Nährwert von Canavanin (Aminosäure).* (Vgl. C. **1936**. I. 1447.) Junge Ratten mit täglicher Zulage von 0,5 g Canavanin pro kg Körpergewicht zeigten gleiches Wachstum wie solche mit Zulagen von 0,1 g. Der Bedarf liegt demnach zwischen 0,05 u. 0,1 g. (Sei-i-kai med. J. **54**. Nr. 12. 6. Dez. 1935. Tokyo, Municip. Hyg. Lab. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHWAIBOLD.

Hisasi Ariyama, *Die Wirkung von Hefe auf die Ernährungsschädigung von Ratten durch saccharosereiche Nahrung.* Vorl. Ber. Die in Hefe enthaltene, die Schädigung verhindernde Substanz ist mit verd. A. extrahierbar, nicht aber mit konz. A., sie wird durch Pb-Acetat nicht gefällt, durch Tonerde (sauer) jedoch gut adsorbiert; Erhitzen des alkoh. Extrakts auf 120° während 4 Stdn. bei $p_H = 5,6$ zerstörte etwa 50%, bei $p_H = 8,0$ 100% der wirksamen Substanz. Alkoh. Extrakte aus Rinderleber u. grünen Blättern war ebenfalls wirksam, jedoch wesentlich schwächer. Zufuhr von B_1 oder B_2 oder eines B_4-Konzentrates hatte keine deutliche Wrkg. Es scheint sich demnach um einen besonderen Ernährungsfaktor (Faktoren?) zu handeln, der nicht mit einem der bekannten in W. l. Vitamine ident. ist. (J. agric. chem. Soc. Japan **12**. 10. Jan. 1936. Tokyo, Univ., Chem. Lab. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHWAIBOLD.

* **Joachim Kühnau**, *Vitamine und Jahreszeit. Die Bedeutung des Frühjahrs für die Entstehung von Avitaminosen.* Krit. Übersichtsbericht (Beziehungen zwischen Saisonfaktoren u. Vitaminhaushalt). (Dtsch. med. Wschr. **62**. 621—25. 17/4. 1936. Wiesbaden.) SCHWAIBOLD.

R. Seyderhelm, *Zur Frage der relativen Avitaminosen (Hypovitaminosen).* Krit. Übersichtsbericht, wonach den Hypovitaminosen die Bedeutung einer selbständigen Krankheitsgruppe zugewiesen werden muß. (Dtsch. med. Wschr. **62**. 625—27. 17/4. 1936. Frankfurt a. M., Hosp. z. Heiligen Geist.) SCHWAIBOLD.

A. Scheunert und **M. Schieblich**, *Untersuchungen über den Vitamin-A-, -B_1- und B_2-Gehalt von Heuproben aus Kalidüngungsversuchen.* Die gegenüber den Vergleichs-

proben (ohne Kali) festgestellten Unterschiede waren gering u. waren nur bei Vitamin A u. B_2 nachweisbar (unter dem Einfluß der Düngung hatte sich der Pflanzenbestand allmählich verändert). Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. **8.** 125—31. 1936. Leipzig, Univ., Vet.-Physiol. Inst.) SCHWAIB.

A. Scheunert und **M. Schieblich**, *Über den Vitamingehalt der Samenkörner der blauen Süßlupine, Stamm 411.* Das Prod. (alkaloidfrei) enthielt in 1 g 30 internationale A-Einheiten u. 3 B_1-Einheiten, also von beiden beträchtliche Mengen. Der B_2-Geh. ist geringer u. entspricht etwa dem des Heues. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. **8.** 132—35. 1936. Leipzig, Univ., Vet.-Physiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

A. Pillat, *Der Vitamin-A-Mangel als ektodermale Allgemeinerkrankung.* Auf Grund mehrjähriger Unterss. (China) wird festgestellt: A-Mangel führt beim Menschen zu einer Erkrankung des gesamten Ektoderms u. dessen Abkömmlingen, u. ist als Systemerkrankung im weitesten Sinne zu bezeichnen. Angaben über die Symptome an Auge, Hautorgan, Atmungswegen, Verdauungstrakt, Urogenitaltrakt, drüsigen Organen des Körpers u. am Nervensystem. (Mercks Jber. **49.** 34—47. März 1936. Graz, Univ., Augenklinik.) SCHWAIBOLD.

Friedrich Stocker, *Ceratitis superficialis und Vitamin A.* In gewissen, abgrenzbaren Fällen wird Ceratitis superficialis sehr wahrscheinlich durch A-Mangel verursacht; hierbei führt reichliche A-Zufuhr schnelle Heilung herbei. (Schweiz. med. Wschr. **66.** 335—37. 4/4. 1936. Luzern.) SCHWAIBOLD.

Philippe Joyet-Lavergne, *Über die Lokalisation des Vitamins A in den roten Blutkörperchen der Wirbeltiere im Verlaufe der Entwicklung dieser Körperchen.* (Vgl. C. **1936.** I. 1449.) Die jungen Körperchen mit reichlichem Chondriom weisen im Cytoplasma ein stärkeres Vork. von Vitamin A auf. Bei jungen Körperchen zeigt sich im Zellkern Vitamin A manchmal in diffusem Zustand, sonst (bei älteren) eine gewisse Heterogenität in der Struktur (charakterist. für Entw. des Kernes?). (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202.** 1101—02. 23/3. 1936.) SCHWAIBOLD.

K. Ritsert, *Die colorimetrische Bestimmung des Vitamins A.* Übersicht über die Entw. der colorimetr. Best. des Vitamins A, sowie über die auf der Blaurk. begründeten A-Einheiten. Genaue Angaben über die Bedingungen, die bei der Best. des Vitamins A mit $SbCl_3$ einzuhalten sind, sowie über die Fehlerquellen der Methode u. die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Natur der zu untersuchenden Prodd. Der Best. mit dem LOVIBOND-Tintometer wird ein Best.-Verf. mit dem PULFRICH-Photometer gegenübergestellt mit einer Umrechnungsmöglichkeit der letzteren Werte auf LOVIBOND-Einheiten. (Mercks Jber. **49.** 19—33. März 1936. Darmstadt, MERCK, Hauptlab.) SCHWAIB.

A. Scheunert und **M. Schieblich**, *Über den Vitamin-B-Gehalt von Holzzuckerhefe.* Der Geh. getrockneter Holzzuckerhefe (*Torula utilis*) ist mit 6 internationalen Einheiten B_1 beträchtlich niedriger u. mit 10—13 biol. Einheiten B_2 in 1 g bedeutend höher als die entsprechenden Gehh. von Biertrockenhefe. Der B_1-Geh. ersterer kann aus dem Nährboden stammen, für den B_2-Geh. müssen synthet. Fähigkeiten der Hefe angenommen werden (Flavin u. B_6). (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. **8.** 113—19. 1936. Leipzig, Univ., Vet.-Physiol. Inst.) SCHWAIBOLD.

Joachim Kühnau, *Die klinische Bedeutung des Vitamins B_1.* Übersichtsbericht. (Mercks Jber. **49.** 49—56. März 1936. Wiesbaden.) SCHWAIBOLD.

Norman Jolliffe, **C. M. Colbert** und **Philip M. Joffe**, *Beobachtungen über die ätiologische Beziehung von Vitamin B (B_1) zu Polyneuritis bei Alkoholismus.* Unterss. an 42 Fällen (26 mit Polyneuritis) unter Anwendung der Formel von COWGILL. Bei Einbeziehung der ersten 1600 Calorien des zugeführten A. in das Vitamin/Calorienverhältnis fand sich ein bestimmter Zusammenhang zwischen ungenügender u. genügender B-Aufnahme einerseits u. Vorhandensein u. Abwesenheit von Polyneuritis. Demnach wirkt A. nicht direkt tox. (chron.) auf die peripheren Nerven u. die bei Alkoholismus auftretende Polyneuritis ist auf B-Mangel zurückzuführen. (Amer. J. med. Sci. **191.** 515—26. April 1936. New York, Univ. Coll. Med., Bellevue Hospital.) SCHWAIBOLD.

Th. Moll, *Beitrag zur biologischen Prüfung von Vitamin B_1.* Prüfung der antineurit. Wirksamkeit von krystallisiertem B_1 (u. Standardpräparate) im Heilvers. an Tauben. Tagesdosis 1,5—3,1 γ, im Mittel 2,0 γ; kein biol. Unterschied zwischen der Substanz aus Hefe u. aus Reiskleie oder der Zufuhr subcutan u. peroral. Die Tages-

dosis des internationalen Standardpräparates betrug 10 mg. Diese Wrkgg. wurden mit einem modifizierten Verf. nach HOFMEISTER an Ratten bestätigt. Erscheinungen von B_1-Hypervitaminose konnten in Verträglichkeitsverss. bei Mäusen nicht festgestellt werden. (Mercks Jber. **49**. 57—65. März 1936. Darmstadt, MERCK, Forschungsabt.) SCHWAIBOLD.

Sakae Utsumi, *Über die Mengen von Vitamin C (Ascorbinsäure) im Kammerwasser, in der Linse und im Glaskörper der Augen mehrerer Tierarten.* Die Gehh. der Organe von Kuh, Pferd, Schwein, Meerschweinchen u. Kaninchen werden mitgeteilt. Bei letzteren waren die Gehh. 0,211 bzw. 0,243 bzw. 0,074 mg in 1 g oder ccm (Jungtiere) u. 0,202 bzw. 0,171 bzw. 0,073 mg (ausgewachsene Tiere). (Sei-i-kwai med. J. **54**. Nr. 12. 4—5. Dez. 1935. Tokyo, Jikei-Kwai Med. Coll. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHWAIBOLD.

H. Wieters, *Über das Vorkommen von Ascorbinsäure in Organen und Körperflüssigkeiten, besonders im Urin.* Es wurde nachgewiesen, daß das Red.-Vermögen n. menschlichen Urins zum überwiegenden Teil nicht auf ausgeschiedene Ascorbinsäure zurückzuführen ist (Harnkonzentrate waren im biol. Vers. unwirksam, Konzentrate von Harn, dem Ascorbinsäure zugesetzt worden war, waren antiskorbut. wirksam). Der Beweis, daß n. Harn Ascorbinsäure enthält, ist bis jetzt nicht erbracht. Die Steigerung der Red.-Wrkg. des Harns nach Zufuhr reichlicher Dosen Ascorbinsäure per os ist dagegen zum größten Teil auf Ascorbinsäure zurückzuführen (diese wurde daraus in krystallisierter Form zurückgewonnen). Bei der Auswertung der Ergebnisse, die nach den gebräuchlichen Verff. erhalten wurden, ist daher eine krit. Betrachtung notwendig (evtl. biol. Kontrolle). (Mercks Jber. **49**. 93—107. März 1936. Darmstadt, MERCK, Hauptlab.) SCHWAIBOLD.

H. Kähler, *Die klinische Bedeutung des Vitamins C (Cebion).* Übersichtsbericht. (Mercks Jber. **49**. 66—76. März 1936. Darmstadt, MERCK, Forschungsabt.) SCHWAIB.

T. G. H. Drake, Frederick F. Tisdall und **Alan Brown**, *Weitere Beobachtungen über die antirachitische Wirkung von bestrahlter Frischmilch.* Verss. an Kindern, die geringe Merkmale von Rachitis aufwiesen, mit gewöhnlicher u. bestrahlter pasteurisierter Milch. Durch Zufuhr der letzteren wurde die Ausbldg. der Rachitis entweder vollständig verhindert (Heilung) oder ihre Entw. auf einem Mindestmaß gehalten, während bei ersterer 23% der Kinder deutliche Rachitis zeigten. (Canad. med. Ass. J. **34**. 279—81. März 1936. Toronto, Univ., Dep. Paed.) SCHWAIBOLD.

Grace M. de Vaney, Hazel E. Musell und **Harry W. Titus**, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung von Vitamin-D-Quellen im Hühnerfutter auf die Speicherung des antirachitischen Faktors.* Ein Fettgeh. des Futters von 8% wirkte nicht hemmend auf die D-Speicherung im Ei, jedoch wurde durch 8% Lebertran die Eiproduktion u. die Güte der Eier vermindert. Die D-Speicherung in Körperfett, Leber u. Eiern stieg entsprechend der Höhe der D-Zufuhr. Bei 2—4% Lebertran oder 8% Viosterol 5 D wurden etwa 2% der D-Zufuhr im Eigelb gespeichert, bei höheren Dosen relativ weniger. (Poultry Sci. **15**. 149—53. März 1936. Washington, U. S. Dep. Agric.) SCHWAIBOLD.

A. Nitschke, *Über die Beziehungen zwischen D-Vitamin und innerer Sekretion.* Zufuhr von Vitamin D verhinderte bei Igeln den Eintritt des Winterschlafes vollständig (Wrkg. über die Schilddrüse?). An Kindern wurde festgestellt, daß bei Rachitis eine Umsatzsenkung von im Mittel 20% vorliegt, die durch Vitamin D entsprechend erhöht wird; ein ähnliches Verh. zeigte der Blutjodspiegel (2,9 bei rachit. u. 9,3 γ-% bei rachit. Kindern). Nach Thyreoidektomie bei Ratten entwickelten deren saugende Jungen schwere Knochenveränderungen. Es besteht demnach eine enge Verknüpfung zwischen Schilddrüsentätigkeit u. Vitamin D im Organismus. (Dtsch. med. Wschr. **62**. 629—32. 17/4. 1936. Berlin-Lichtenberg, Städt. Kinderkrankenhaus.) SCHWAIBOLD.

Lawrence Lysle Lachat und **Henry A. Halvorson**, *Untersuchungen über die Bestimmung von Vitamin D.* III. *Die Wirkung der Verkalkung auf Wachstum und bei den Geschlechtern von weißen Leghornhühnern.* Weibliche Tiere sprachen im allgemeinen erheblich deutlicher u. in besserer Proportionalität auf D-Mangel u. D-Zufuhr an als männliche. Es wurde festgestellt, daß jahreszeitliche Schwankungen der Verkalkung bei rachit. Tieren durch den Zusammenhang zwischen Körpergewicht u. Aschegeh. der Knochen bedingt sind. (Poultry Sci. **15**. 127—35. März 1936. St. Paul, Dep. Agric.) SCHWAIBOLD.

Albrecht Schmidt-Ott, *Studien über Cellulose verdauung.* I. *Über eine neue Methode zur quantitativen Cellulosebestimmung und ihre Anwendung auf dem Gebiete der Verdauungsphysiologie.* II. *Über die Ausnutzung der hoch zusammengesetzten (hochpolymeren)*

Kohlenhydrate. III. *Über enzymatische Vorgänge der Celluloseverdauung.* Zur Unters. der Kohlenhydrate in Lebensmitteln u. Kot wurden die Verff. von STRASBURGER u. von WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER kombiniert: zuerst Hydrolyse mit 2%ig. HCl, dann Aufschluß mit übersätt. HCl. Im ersten Falle werden auch Pektine u. Hemicellulosen gel. Eine Apparatur wird angegeben. Unters. einer größeren Anzahl von Gemüsearten nach vorst. Methode u. Bilanzverss. an Gesunden u. Kranken, die die Anwendbarkeit der Methode im Ausnutzungsvers. zeigen. Bei cellulose- u. stärkefreier Nahrung ist der Kot cellulosefrei, doch sinkt die Ausscheidung der l. Fraktion nicht unter 1,0 g täglich. Durch Vergärung von Probekoststühlen mit verschiedenen Kohlenhydraten wurde nachgewiesen, daß die Mikroorganismen des Darmes hochpolymere Kohlenhydrate angreifen. Verss. in vitro mit dem Fermentpräparat Luizym mit dem Nachweis der Celluloseverdauung. In Bilanzverss. mit Gemüsen am Menschen konnte auch bei doppelter Luizymdosis keine cellulat. Wrkg. nachgewiesen werden. (Arch. Verdauungskrankh. **59**. 143—87. April 1936. Frankfurt, Univ., Med. Poliklinik.) SCHWAIBOLD.

Joachim Theodor Brugsch, *Untersuchungen des quantitativen Porphyrinstoffwechsels beim gesunden und kranken Menschen.* Die Unters. der gesamten Ausscheidung an Porphyrin (P.) durch Harn u. Kot beim gesunden Menschen ergab eine erhebliche Schwankungsbreite. Zur Best. der P.-Ausscheidung im Kot (5% HCl) wird eine klin. Methode angegeben. Der Gesamt-P.-Stoffwechsel setzt sich zusammen: aus endogenem P.-Stoffwechsel (Ausscheidung bei P.-armer Kost 0,04 mg im Harn u. 0,15—0,4 mg im Kot); aus exogenem P.-Stoffwechsel (nahrungsbedingt), im Harn normalerweise etwa 0,07 mg, im Kot etwa 1 mg. Die Hauptquelle des endogenen Kot-P. wird als Gallen-P. nachgewiesen. Zur Prüfung der Leberfunktion im P.-Stoffwechsel wird eine „Belastungsprobe" mit Leberdarreichung ausgearbeitet. (Z. ges. exp. Med. **95**. 471—81. 1935. München, Krankenhaus Nymphenburg.) SCHWAIBOLD.

Joachim Theodor Brugsch, *Untersuchungen des quantitativen Porphyrinstoffwechsels beim gesunden und kranken Menschen.* II. *Der Porphyrinstoffwechsel bei Anämien, sowie bei Blut- und Gewebszerfall.* (Vgl. vorst. Ref.) Vermehrung der endogenen P.-Ausscheidung durch Harn u. Kot besteht bei Blutgewebszerfall mit, oft auch ohne Anämie: bei Blutungen im Magendarmkanal mit Resorption der Blutfarbstoffbausteine (Entstehung von P. im Darm, auch durch Bakteriensynergismus); bei sonstigem Zerfall von Blutfarbstoff im Körper (Lungen-Pleurablutungen, Infarkten, Thrombosen u. a.); bei perniziöser Anämie. Bei Blutungsanämien ohne Blutbaustoffresorption keine Erhöhung der endogenen P.-Ausscheidung, jedoch starke Verringerung bei aplast. Anämie. (Z. ges. exp. Med. **95**. 482—92. 1935.) SCHWAIBOLD.

Joachim Theodor Brugsch, *Untersuchungen des quantitativen Porphyrinstoffwechsels beim gesunden und kranken Menschen.* III. *Der Porphyrinstoffwechsel bei Lebererkrankungen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Bei Erschwerung der P.-Ausscheidung durch die Galle tritt entsprechende Verschiebung des Quotienten Harn-P.: Kot-P. zugunsten des Harn-P. ein, aber nur bei längerer P.-armer Ernährung (auch Abhängigkeit von der Ernährung). Erhöhungen des Harn-P. werden bewirkt durch porphyrinogene Kost, Steigerung der Temp., Blutungen (Blutzerfall, wahrscheinlich auch durch Leberzerfall). Die P.-Mengen im Kot steigen bei Leberkost auch bei sicherem Gallengangverschluß oft auf abnorm hohe Werte an (enterale Fäulnis-P.-Bldg.). (Z. ges. exp. Med. **95**. 493—507. 1935.) SCHWAIBOLD.

L. Lorente und **H. Scholderer**, *Experimentelle und klinische Porphyrinuntersuchungen.* Ausführungen über theoret. u. klin. Fragen des Porphyrinvork. beim Menschen. Verss. bei Vergiftung mit Porphyrinurie erzeugenden Giften eine Störung der Bilirubinbldg. (Auftreten von Porphyrin an Stelle von Bilirubin) herbeizuführen, gelangen nicht mit Sicherheit. Über das Auftreten von Porphyrinurie bei perniziöser Anämie wird berichtet, sowie über ihr Auftreten unter verschiedenen klin. Bedingungen (theoret. Einordnung). Verss. am ECK-Fistelhund zeigten die Bedeutung der Leber für das Auftreten von Porphyrin im Urin. (Arch. Verdauungskrankh. **59**. 188—204. April 1936. Greifswald, Univ., Med. Klinik.) SCHWAIBOLD.

Katashi Makino, *Studien über den Nucleinstoffwechsel.* VII. Mitt. *Über die Polynucleotidase.* (VI. vgl. C. **1935**. II. 3666.) Das Handelspräparat „Trypsin" (MERCK) übt nur eine depolymerisierende Wrkg. auf Hefe- u. Thymonucleinsäuren aus, enthält aber weder Nucleophosphatase noch Nucleosidase. — Für die Klassifikation der Nucleasen wird folgende Aufstellung für *Ribo-* (*Desoxyribo-*) *nuclease* gegeben:

Substrat	Enzym	Reaktionsprodukt
1. Ribo- (Desoxyribo-) polynucleotide [Hefe- (Thymo-) nucleinsäure]	1. Ribo- (Desoxyribo-) polynucleotidase [LEVENES Nucleinase; JONES' Tetranucleotidase; Nucleotidacidase]	Ribo- (Desoxyribo-) nucleotide
2. Ribo- (Desoxyribo-) nucleotide [Mononucleotide]	Ribo- (Desoxyribo-) nucleotidase [Nucleophosphatase]	Ribo- (Desoxyribo-) nucleoside
3. Ribo- (Desoxyribo-) nucleoside	Ribo- (Desoxyribo-) nucleosidase	Purin, Pyrimidinbasen
4. Nucleodesamidase	Purin-, Pyrimidinbasendesamidase, Nucleosiddesamidasen, Nucleotiddesamidasen	

5. Purinnucleinase: Fermente, die die Basen-Zuckerbindung der Mononucleotide bei intakter Phosphorsäure-Zuckerbindung spalten.

(J. Biochemistry **22**. 93—96. 1935. [Orig.: dtsch.]) HESSE.

Katashi Makino, *Studien über den Nucleinstoffwechsel.* VIII. Mitt. *Über die gebundenen und freien Purine in den Organen des Rindes.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Die einzelnen Organe enthalten verschiedene Nucleasen in wechselnder Menge, so daß auch die Verteilung u. die Menge der Abbauprodd. der Nucleinstoffe in den Organen verschieden sein muß. In der Arbeit werden die gebundenen u. freien Purine u. die Art der Purine für Milz, Leber u. Pankreas des Rindes, u. zwar im frischen Organ sowie nach 4—6 Wochen Autolyse bei 38° bestimmt. In frischer Milz liegen die Purinbasen vornehmlich in gebundener Form vor. Die Milz enthält im wesentlichen Guanin u. Adenin u. eine geringe Menge von Oxypurinen. Bei der Autolyse gehen 50% der Gesamtpurine in die mit Uran nicht fällbare Fraktion über. Von den freien Purinen werden Hypoxanthin, Xanthin, Guanin, nicht aber Adenin vermehrt, von den Nucleosiden Inosin, Xanthosin u. Guanosin, nicht aber Adenosin. — In der Leber sind nur 12% der Gesamtpurine in der phosphorfreien Fraktion, während der größte Teil in der mit Uran fällbaren Fraktion enthalten ist. Nach Autolyse werden 65% der Gesamtpurine in der mit Uran nicht mehr fällbaren Fraktion gefunden. — Bei Pankreas sind im frischen Zustand 23% der Gesamtpurine in der phosphorfreien Fraktion. Nach Autolyse findet sich der größte Teil der Purinbasen in der mit Uran nicht mehr fällbaren Fraktion. (J. Biochemistry **22**. 97—107. 1935. [Orig.: dtsch.]) HESSE.

Katashi Makino, *Studien über den Nucleinstoffwechsel.* IX. Mitt. *Die Beziehungen des Gewebeammoniaks zum Nucleinstoffwechsel.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Untersucht u. quantitativ bestimmt wird die Zunahme an Ammoniak bei mehrstd. Autolyse von Kaninchenleber u. Rinderniere. (J. Biochemistry **22**. 109—18. 1935. Dairen, Südmandschurei, Dairen-Hosp. [Orig.: dtsch.]) HESSE.

Jean Holtzmann, *Der Tyrosinstoffwechsel von Bomyx mori (Seidenraupe).* Die Menge des aus den Maulbeerbaumblättern aufgenommenen Tyrosins ist größer als der Geh. von Seide + Seidenraupe. Es ist daher möglich, daß der hohe Tyrosingeh. der gebildeten Seide lediglich auf die Aufnahme von Tyrosin aus den Maulbeerbaumblättern zurückzuführen ist u. daß man daher nicht eine Synthese von Tyrosin durch die Seidenraupe annehmen muß. (Biochemical J. **30**. 28—30. Jan. 1936. London, Univ. of London.) HESSE.

G. v. Hevesy, E. Hofer und **A. Krogh**, *Die Permeabilität der Froschhaut für Wasser, was mittels D_2O und H_2O bestimmt wurde.* Zum Messen der *Permeabilität* isolierter Hautstücke, der Haut vom Bein des lebenden Frosches u. des Gesamtfrosches für niedrige Konzz. *schweren W.* in beiden Richtungen u. beim Gesamtfrosch in der Richtung von außen nach innen werden die Methoden beschrieben. Die Permeabilität ist durch die D. N. bestimmt, d. h. die Zahl der Tage, in der 1 Mol/qcm bei der konstanten Konz.-Differenz von 1 Mol durchtritt. Die Permeabilität durch die isolierten Hautstückchen u. die Haut vom Froschbein ist für D_2O in beiden Richtungen gleich. Die Permeabilität der Schwimmhaut beträgt nur $^1/_{10}$ der der Haut vom Leib oder Bein. Die Verss. am Bein zeigten, daß die Permeabilität der Viscosität des W. umgekehrt proportional ist. Bei längerer Vers.-Dauer (10 Stdn.) fällt die Permeabilität bei niedriger Temp. ab. Durchschneiden der Nerven bei einem Bein verursacht ein Ansteigen der Permeabilität um etwa 30%. Die Unterss. mit D_2O geben bei 21° D. N.-

Werte von 100—170, mit n. W. 22—37. (Skand. Arch. Physiol. **72**. 199—214. Sept. 1935. Kopenhagen, Univ., Inst. Theoret. Physics and Phys.-chem. and Labor. Zoophysiol.) MAHN.

Thekla Rohleder, *Über die Spaltung der natürlichen linksdrehenden Phosphoglycerinsäure durch Muskelextrakt.* Die enzymat. Spaltung der Phosphoglycerinsäure durch Muskelextrakt hat ein p_H-Optimum zwischen $p_H = 6{,}8$ u. 8,0. Zumeist waren die entstehenden Mengen Orthophosphorsäure u. Brenztraubensäure einander äquivalent. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **239**. 15—29. 28/2. 1936. Frankfurt a. M., Inst. f. vegetative Physiol. d. Univ.) LOHMANN.

D. Ferdmann, O. Feinschmidt und **M. Dmitrenko**, *Über den Umsatz von Adenosintriphosphorsäure im Muskel.* III. Mitt. *Der Umsatz der Adenosintriphosphorsäure im isolierten Muskel.* (II. vgl. C. **1936**. I. 3535.) Mit zunehmender Arbeitsleistung nimmt der enzymat. Zerfall der Adenosintriphosphorsäure in Adenylsäure u. anorgan. Pyrophosphorsäure zu. Eine Bldg. von Inosintriphosphorsäure konnte nicht nachgewiesen werden. (Biochem. Z. **284**. 392—400. 19/3. 1936. Charkow, Biochem. Lab. d. Inst. f. Hygiene u. Berufskrankheiten.) LOHMANN.

O. Meyerhof, *Über die Kinetik der umkehrbaren Reaktion zwischen Hexosediphosphorsäure und Dioxyacetonphosphorsäure.* Das thermodynam. Gleichgewicht: Hexosediphosphorsäure $\rightleftharpoons$ 2-Dioxyacetonphosphorsäure wird in seiner Lage beeinflußt durch Konz. des Fermentes, Konz. des Substrates, sowie durch Ionenzusätze u. durch Eiweiß, u. zwar durch Erhöhung dieser Zusätze in Richtung der Synthese. Wahrscheinlich ist die Beeinflussung durch die Fermentkonz. auf die durch Eiweiß, u. die durch Substratkonz. auf diejenige durch Ionen zurückzuführen. Besonders stark ist die Wrkg. von Mg, das schon in einer $^1/_{1000}$-mol. Lsg. das Gleichgewicht deutlich verschiebt. Stets bleibt jedoch die Isochorengleichung von VAN'T HOFF gültig, die ln K gegen die reziproken Tempp. liegen auf Geraden, welche unter den verschiedenen Beeinflussungen parallel verschoben werden, so daß sie derselben Wärmetönung der Rk. entsprechen. — Bei den Verss., das Massenwirkungsgesetz unkatalysierter Rkk. auf diese Rk. anzuwenden, ergeben sich folgende Abweichungen von der Theorie: a) Die Anfangsgeschwindigkeit bei verschiedenen Substratkonzz. ist nicht diesen proportional, sondern vielmehr bei gegebener Fermentmenge gleich. Das Ferment ist demnach in allen Fällen vollständig gesätt. u. die Geschwindigkeit wird durch die in allen Fällen gleiche Konz. der Fermentsubstratverb. bestimmt. b) Die Kinetik der Rk. entspricht nicht den Forderungen für eine bimolekulare Synthese, sondern die geschwindigkeitsbestimmende Rk. verläuft in dem zugänglichen Bereich von Tempp. u. Konzz. nach beiden Richtungen monomolekular. Unter diesen Voraussetzungen besteht eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten u. gefundenen Umsatz in beiden Richtungen. Zur Erklärung muß man annehmen, daß eine beiderseits monomolekulare Zwischenrk. die Geschwindigkeit bestimmt; hierfür wird als die wahrscheinlichste die Umlagerung des HARDEN-YOUNG-Esters in eine labile Hexosediphosphorsäure vorgeschlagen. (Biochem. Z. **277**. 77 bis 96. 1935.) HESSE.

Sakuji Nakamura, *Über den Mechanismus des anaeroben Zerfalls der Hexosephosphorsäuren in tierischen Geweben.* II. *Vergleichende Untersuchungen über die Fähigkeit verschiedener tierischer Gewebe zur Bildung von Methylglyoxal aus Hexosediphosphorsäure.* Verss. an Kaninchen, Mäusen, Tauben, Karpfen, Kröte mit Gehirn, Muskel, Leber, Niere, Milz, Knochen u. Blut. Aus zugesetzter Hexosediphosphorsäure werden in allen Fällen Triosephosphorsäure u. Methylglyoxal gebildet, deren Bldg. neben der Milchsäurespaltung verlaufen kann. (J. Biochemistry **21**. 9—18. 1935. Niigata Med. Coll., Dep. of Biochem. [Orig.: engl.]) LOHMANN.

Adolf Bickel, Biologische Wirkungen des Alkohols auf den Stoffwechsel. Leipzig: G. Thieme 1936. (31 S.) 8°. M. —.90.

Curt Carrié, Die Porphyrine, ihr Nachweis, ihre Physiologie und Klinik. Leipzig: G. Thieme 1936. (103 S.) 4°. M. 9.—.

E_8. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

C. Stanton Hicks, *Eine Mitteilung über den Vergleich der Wirkung von Cardiazol und Coramin auf das Atmungszentrum des Menschen. Cardiazol* wirkt rascher u. stärker auf das durch Morphin depressierte Atmungszentrum als *Coramin*. Die Resultate von STEINIGER u. GAUBATZ werden vollkommen bestätigt. (Austral. J. exp. Biol. med. Sci. **13**. 261—63. 16/12. 1935. Adelaide, Univ., Dep. Human Physiol. and Pharm.) MAHN.

Walter Meyer, *Klinische Erfahrungen über ausgedehnte Verwendung von Gastro-Sil.* Bei Behandlung Ulkuskranker wurde vom Vf. mit bestem Erfolge *Gastro-Sil* (HEYDEN) (Calciumsilicat in Gelform) Gebrauch gemacht. (Dtsch. med. Wschr. **62**. 310. 21/2. 1936. München, Privatheilanstalt Dr. HILMER.) FRANK.

* **Heinz Küstner**, *Anregung der Milchsekretion durch Tyronorman.* Die von Vf. vorgeschlagene *Tyronorman*behandlung (Körpereigener Schilddrüsen-Hemmungsstoff in Tablettenform, Herst. SÄCHS. SERUM-WERK) wirkte in der Praxis bei den überhaupt behandlungsfähigen Fällen sehr gut, ist vollständig ungefährlich u. schafft für manches Neugeborene die physiol. Ernährungsmöglichkeit. (Dtsch. med. Wschr. **62**. 304—05. 21/2. 1936. Leipzig, Univ. Frauenklinik.) FRANK.

Paul Troch, *Intravenöse Pyridiumtherapie.* Klin. Bericht über weitere günstige Erfolge mit intravenösen Injektionen von *Pyridium* (β-Phenylazo-α,α'-diaminopyridin) bei infektiösen Erkrankungen verschiedenster Art. (Dtsch. med. Wschr. **62**. 311. 21/2. 1936. Erxleben.) FRANK.

F. Gordon Cawston, *Bemerkungen über den Antimongehalt von zur Schistosomenzerstörung benutzten Arzneimitteln.* Im allgemeinen sind Sb^{V}-Verbb. weniger wirksam als Sb^{III}-Verbb. Antimonkaliumtartrat enthält 36,46% Sb, Kaliumantimonbrenzcatechindisulfonat 12,5%, das entsprechende Na-Salz 13,5%. Die Sb-Wrkg. wird verstärkt durch Verb. mit Oxychinolin. (South Africa J. Sci. **32**. 341. Nov. 1935.) GRI.

Hellmut Anton, *Serologie unter besonderer Berücksichtigung der Serodiagnostik und Serotherapie der Infektionskrankheiten.* Übersicht über Forschungsergebnisse der letzten 5 Jahre. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **273**. 541—55. Dez. 1935.) DEG.

J. Hahn, *Erfahrungen mit einem neuen pflanzlichen Laxans. Laxysat* (Herst. JOHANNES BÜRGER, Ysatfabrik, Wernigerode a. H.) wird nach Angabe der Hersteller nach einem besonderen Verf. aus den reifen Beeren des Kreuzdorns (Rhamnus cathartica) gewonnen u. enthält außerdem geringe Mengen Extract. Aloe. Laxysat wird vom Vf. als mildes Abführmittel empfohlen. (Dtsch. med. Wschr. **62**. 314. 21/2. 1936. Stargard, Städt. Krankenh.) FRANK.

J. Taylor und **M. L. Ahuja**, *Toxizitätstest von Novoarsenobenzol an weißen Mäusen, die in Indien gezüchtet worden sind.* Weiße Mäuse, die in Kasauli aus einem importierten engl. Stamm gezüchtet wurden, zeigen eine andere Empfindlichkeit auf Novoarsenobenzol als der Stamm. Im Toxizitätstest erzielt man bei ihnen mit 0,3 mg Novoarsenobenzol die gleiche Wrkg. wie bei dem in England benutzten mit 0,43 mg. (Indian J. med. Res. **23**. 91—94. 1935. Kasauli, Central Research Institute.) JOS. SCHMIDT.

Kurt Ziegler, *Kohlenoxydgasvergiftung und Myokard.* Die Beziehungen zwischen *CO-Vergiftung* u. Myocardschaden werden an Hand einer klin. Beobachtung besprochen. Der Myocardschaden kommt zustande direkt durch die O_2-Armut der eingeatmeten Luft oder durch Endothelschädigung der Coronarien u. deren Folgen. Abb. eines Elektrokardiogramms von Herzmuskelschaden nach CO-Vergiftung. (Dtsch. med. Wschr. **62**. 389—91. 6/3. 1936. Dresden, Weißer Hirsch, LAHMANNS Sanatorium.) FK.

Otto Schulz, *Die Gefährdung des menschlichen Organismus durch gewerbliche Lösungsmittel.* Die fettlösende Eig. der Lösungsmm. u. ihre relativ hohe Flüchtigkeit erklären ihre schnelle u. spezif. Einw. auf den menschlichen Organismus. Besonders stark reagieren auf Fettentzug das Nervensystem u. die Haut. Reizerscheinungen u. charakterist. Störungen bestimmter Organe vervollständigen das Bild der Lösungsm.-Vergiftung. Sehr schwer zu erfassen sind chron. Vergiftungen durch Einw. kleiner Mengen während längerer Zeit. (Gasmaske **7**. 126—28. Nov./Dez. 1935. Berlin, Univ.-Inst. f. Berufskrankheiten.) MIELENZ.

F. Pharmazie. Desinfektion.

F. Zernik, *Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten im vierten Vierteljahr 1935. Carbogel* (A. HARTMANN, CHEM. U. PHARM. ERZEUGNISSE, Düsseldorf-Oberkassel): Eusorgel (C. **1936**. I. 1050) sine Argento colloidale, Carbo medic., pflanzliche Quellstoffe, Extr. Chamomill., Menth. pip. Gegen Magen- u. Darmerkrankungen. — *Carbogel-Silber* enthält außerdem noch 1/4% Argentum colloidale. — *Somnal* (PHARMA-COMP. G. M. B. H., Berlin W. 8): Diallylacetylisovalerianylharnstoff in Tabletten. Schlafmittel. — *Nyctogen*, hier statt Nyktogen (C. **1936**. I. 806). — *Pheninox-Schlaftabletten* (OXYLAX-LABOR., Halle a. d. S.) enthalten „Phenylallylisovalerianylcarbamid" oder nach anderer Angabe 0,15 g Bromisovalerianylharnstoff u. 0,1 g „Phenylmalonylcarbamid" (anscheinend wohl Phenylallylmalonylcarbamid), daneben abgebautes

Nucleoproteid der Zellkerne, inosithexaphosphorsaures Ca-Na mit 22% P, Calciumglycerophosphat u. Chlorophyll. Tabletten zu 0,5 g. — *Antinervin* (PHARMA-COMP. G. M. B. H., Berlin): Tabletten aus Acid. acetylosalicyl. u. p-Acetphenetidin ana 0,2 g, ferner „Sal. brom., Calc. benzylophthal." in nicht näher angegebenen Mengen. Früher war unter demselben Namen ein Gemisch aus 50 Teilen Acetanilid, 25 Teilen NH_4Br u. 25 Teilen Salicylsäure im Handel. — *Phenidon* (CHEM. FABR. GRÜNAU, LANDSHOFF U. MEYER A.-G., Berlin-Grünau): Chinin, Dimethylaminophenazon ana 0,04 g, Phenacetin, Coffein ana 0,05 g, Acid. phenylcinchonic. 0,06 g, Acid. acetylosalicyl. 0,1 g. Tabletten zu 0,45 g. (Vgl. auch C. **1927**. I. 2106.) — *Aleapect* (R. SCHERING, Berlin N. 4): Tee-Extrakthaltige Zuckerwürfel mit Zusatz von thymolsulfosaurem Triäthanolamin. In der letzteren Verb. ist Thymol weitgehend entgiftet u. von seinem Eigengeschmack prakt. befreit. Die Verb. wirkt ausgesprochen sekretolyt. u. expektorierend. — *Teltan* (GEBR. PATERMANN, Berlin-Teltow): Aromatisierte Lsg. von Extrakten aus Thymus Serpyllum, Cydonia oblongata u. Ribes nigra. Expektorans. — *Mucidan-Husten-Teewürfel* (KALICHEMIE A.-G., Berlin): Flor. Sambuci, Fol. Farfar., Fruct. Anisi, Fruct. Foenic., Herb. Centaur., Herb. Galeopsid., Herb. Origani, Herb. Polygoni avic., Herb. Pulmonar., Herb. Serpyll., Herb. Thymi, Lichen island. u. Rhodanammonium. Zum Gebrauch wird der Würfel übergebrüht. — *Pecto-Sensit* (SENSIT, G. M. B. H., Berlin): Enthält die wirksamen Bestandteile von Ephedra, Saponaria, Liquiritia u. Thymus. Sirup mit 0,05% Ephedrin u. 0,07% Saponin, Tropfen mit 0,7 bzw. 1,4%. — *Neospiran* (CHEM. FABR. GRÜNAU, LANDSHOFF U. MEYER A.-G., Berlin-Grünau): o-Phthalsäurebisdiäthylamid in Ampullen zu 2 ccm mit 0,1 g in physiolog. Kochsalzlsg., zu 20 ccm mit 0,1 g in 20%ig. Traubenzuckerlsg., als Zäpfchen mit 0,4 g u. in Dragees mit 0,4 g. Wiederbelebungsmittel bei Kollaps, Koma, Atemlähmung nach Unglücksfällen, Vergiftungen usw. Bei akuten lebensbedrohenden Zuständen intravenös in Gaben von etwa 0,05 g an, subcutan oder intramuskulär das 2—3-fache. — *Cholecysmon* (SÄCHS. SERUMWERK A.-G., Dresden): Von der Gallenblase, anscheinend dem drüsigen Anteil ihrer Wandung, produzierter N-freier Stoff von hormonartigem Charakter, der die Funktion der Leber bei der Verdauung unterstützt. Es wird standardisiert auf Grund seiner aktivierenden Wrkg. auf Pankreaslipase. 1 Einheit entspricht der Menge, die bei $p_H = 8,9$ innerhalb von 3 Stdn. die Lipasewrkg. auf das Doppelte erhöht. Frei von Gallensäuren. Intramuskulär (Ampullen zu 2 ccm) bei allen auf Störung der Gallenblasenfunktion beruhenden Ausfallserscheinungen, bei Störungen der Fettverdauung, Entzündungen von Leber u. Pankreas. — *Obesit Hartmann* (A. HARTMANN, Düsseldorf-Oberkassel): Entfettungsdiätetikum aus rein pflanzlichen Quellstoffen einheim. Herkunft. — (S. 90) *Duodentrat* (NORDMARK-WERKE, G. M. B. H., Hamburg): Ampullen zu 5 ccm mit Histidin, Tryptophan u. a. heterocycl. Aminosäuren des Magens u. Duodenums neben je 100 internationalen Einheiten Vitamin C. Zur Schmerzstillung bei Geschwüren von Magen u. Zwölfingerdarm. — *Neo-Hepatrat* (Herst. ders.): Hochkonz. Leberextrakt mit Zusatz von Vitamin C. Handelsformen: *Neo-Hepatrat liquidum* zur innerlichen eßlöffelweisen Darreichung, *Neo-Hepatrat ad injectionem* u. *Neo-Hepatrat ad injectionem forte*. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **76**. 78—80. 90—92. 1/2. 1936.) HARMS.

—, *Mitteilungen der APA*. 12. Folge. (11. vgl. C. **1935**. II. 2842.) *Neuweilers Nervensalbe* (NEUWEILERS KRÄUTERPRODUKTE, Waldstatt): Salbe vom Typus der Unguentum Rosmarini comp. — *Antiprolapsin* (F. LÜSCHER, Birsfelden-Basel): Ca. 5% Talk, ca. 65% Bleiacetat $[Pb(CH_3COO)_2 + 3\,H_2O]$, ca. 30% Alumen ustum mit 30% W. — *Lebra Gicht und Rheumatabletten* (LEHMANN-BRANDENBERG, Drogerie, Oberhofen-Thun): Ca. 0,5 g α-Phenylcinchoninsäure je Stück. — *Arolia Tee* (SANITÄTSGESCHÄFT OTTO SCHRAUDER, Bern): Vorbeugungsmittel bei Gallenleiden: Geschnittene Epheublätter. — *Bella-Skin*: Mit Citronenöl parfümierter blauer Lehm. — *Prowa-Tabletten*: Kakao- u. Kolapulver, getrocknetes Blut u. Zucker. — *Canosin*, diätet.-physiolog. Nährmittel: Eiweißkörper (wahrscheinlich Casein), Milchzucker u. anorgan. Bestandteile (Ca, Mg, K, Na, PO_4, Cl, SO_4, Ca wahrscheinlich als Phosphat). — *Karzinomen III* (*äußerlich*) (PHARMAMED. INSTITUT, HENRI RUCKSTUHL, Kurort Teufen): Ca. 1% H_2O_2, Acetaldehyd (wahrscheinlich ursprünglich als Äthylalkohol vorliegend) u. geringe Spuren (ca. 0,3%) einer indifferenten organ. N-freien Substanz. In der Asche (ca. 7,4%): Ca, K, Na u. Cl. Klare, farblose Fl., $p_H = 3,45$; D. 1,0575. — *Karzinomen IV* (*innerlich*) (Herst. ders.): $p_H = 2,18$. Trübe Fl., D. 1,0456. Trockenrückstand 6,7%, Asche 5,3% (Ca, K, Na, Cl, PO_4). In der Fl. H_2O_2, Acetaldehyd (wahrscheinlich ursprünglich als Äthylalkohol vorliegend), Kartoffelstärke u. brauner,

undefinierbarer Detritus. Beide gegen Krebs. — *Kraftwasser*: Mit Pilzen durchsetzter Zuckersirup mit Ca- u. Spuren von Mg-Salzen, Ca-Verb. mit HCl in Lsg. gebracht ($p_H = 2,7$) oder als Calciumphosphochlorid vorliegend. Extraktgeh. ca. 7%, Asche 0,92%. As oder stark wirkende Stoffe nicht gefunden. — *Vitalium F_2* (DR. A. NEAU, APOTHEKER I. KLASSE, Nantes): Zur Injektion bei Tuberkulose empfohlen u. angeblich 75 Millimikrocurie radioakt. Substanz sowie Spuren Si, Cl u. Mg enthaltend: Radioaktivität (gemessen von der Abt. f. Radioaktivität des mineralog. Instituts der Univ. Bern): Bei weitem geringer als angegeben. Die offenbar zugesetzte Radiumemanation ist längst zerfallen. Trockenrückstand 0,017% (Si, Mg u. PO_4, aber nicht Cl). — *Kamonine No. 1* (LABOR. KAMO, M. CAPPON, Desores [Frankreich], bzw. INST. CAPPOEN, Assebrouck-Brügge, Belgien): Deklaration: Jodum 1,55 mg pro V gtt., KJ 1,86 mg, Cinchona cort. 10 mg, Drosera fol. 20 mg, Apis 0,01 mg, Lachesis 30^c 5 gtt., Aqua et Spiritus q. s. pro 100 g. Gefunden: 4,45% freies J = 2,52 mg je 5 Tropfen u. 2,64% KJ. Keine Spur von Chinin zu finden, das ja auch unverträglich mit J ist. Gegen Tuberkulose, Krebs, Rheuma, Asthma, Wassersucht usw. — *Kamo-Serum* (Herst. ders.). Deklaration: „Colchicum, Ginseng Panax, Graphites, Ledum palustre Sepia aa 25^c gtt. 10; NaCl 97 g". Befund: In der reichlich mit Pilzen durchsetzten Fl. NaCl nachweisbar. Alkaloide nicht festzustellen. — *Sirop pectoral balsamique* (DROGUERIE DE LA GARE, P. GIGER, Reconvilier) enthält keine stark wirkenden Stoffe. Aus dem Schäumen der verd. Fl. ist auf Geh. an saponinhaltigem Drogenauszug (Senega?) zu schließen. — *Bonbons Migros, Hustenmischung* (MIGROS A.-G.) enthielt keine stark wirkenden Stoffe. In einigen Pastillen geruchlich nur schwach wahrnehmbare Spuren von äth. Ölen (Pfefferminz o. dgl.). — *Kropfpulver* (J. BORNHAUSER, NATURHEILKUNDIGER, Reute [Appenzell]): Angeblich jodfrei, enthält 0,1% organ. gebundenes J, wahrscheinlich in Form von Carbo spongiae, daneben Zucker, $CaCO_3$ u. Fe-Verb. — *Geheimmittel des Naturarztes B. Müller* (Herisau): *Universin 12*, verd. A. (65%), Zuckercouleur u. NaCl, also wohl Art Franzbranntwein mit Kochsalz. *Universin 49*: Anscheinend mit Weißwein bereitetes Zwiebelextrakt. *Salbe No. 4*: Außer Wachs u. Schweinefett keine anderen Bestandteile auffindbar. *Salbe No. 11*: Vaselin, Capsaicin (wahrscheinlich als Extr. Capsici) u. Campher. *Müller-Tee*: Fol. Melissae, Herba Alchemillae vulgaris, Herba Equiseti, Herba Millefolii, Herba Violae tricoloris, Herba Herniariae u. Folium Betulae. — *Trunkenbold* (VOLKSPHARMA, Urnäsch am Säntis, RUDOLF LIGGENSTORFER): Wss., schwach alkoholhaltige Lsg. von Brechweinstein (0,26%). — *Benzoptol* (H. JUNG U. CO., PHARM. PRODD., St. Gallen): Anscheinend Gemisch von J, Bzl. u. Phenol (rotbraune klare Fl., D. 1,050). Zur Bekämpfung des Verwerfens der Rinder. Angeblich Jodierungsprod. eines Benzolderiv. — *Kropfpulver No. 16* (VOLKSPHARMA Urnäsch, RUD. LIGGENSTORFER): Angeblich jodfrei, enthält aber 0,16% anorgan. gebundenes J neben Milchzucker, Fe-Pulver u. Ca-Salz ($CaCO_3$?). — *Präparat gegen Husten etc.* (Herst. ders.): Alkoh.-wss. saponinhaltiger Drogenauszug. (Extrakt aus Senegawurzel?) Stark wirkende Stoffe sind nicht darin enthalten. — *Morgenstern-Gold* (G. MANCASSOLA, Safenwil [Kanton Aargau]): Hautcreme in Tuben (reichlich bleihaltige!) mit Hydrargyrum praecipitatum album u. Bismutum subnitricum. Salbengrundlage: Verseifbare Fette u. Vaselin. (Pharmac. Acta Helvetiae **11**. 6—18. 8/2. 1936.) HARMS.

W. F. Ambroz, *Der Apotheker und der Fußarzt.* Sammlung von Vorschriften für Mittel zur Fußpflege u. -behandlung. (J. Amer. pharmac. Ass. **24**. 774—77. 1935. Indianapolis Coll. Pharmac.) DEGNER.

H. Eschenbrenner, *Einiges über Frost und Frostheilmittel.* Übersicht über Ätiologie der Frostbeulen u. über innerliche u. äußerliche Frostheilmittel. (Pharmaz. Ztg. **81**. 93—94. 22/1. 1936. Hamburg.) DEGNER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Darstellung von hormon- und vitaminhaltigen Extrakten*, dad. gek., daß man die Ausgangsstoffe, gegebenenfalls in trockenem oder konserviertem Zustande, mit Galle oder Lsgg. von Salzen der einfachen oder gepaarten Gallensäuren auszieht, aus den Auszügen die Gallensäuren abscheidet u. die Hormone u. Vitamine mit in W. l., organ. Lösungsmm. auszieht. — Z. B. werden 60 g Ovarientrockensubstanz mit 200 ccm wss. 10%ig. Natriumtaurocholatlsg. 7 Stdn. geschüttelt, zentrifugiert. Als Ausgangsstoffe sind weiter beschrieben: Hypophysenvorderlappen, Ochsenleber, getrocknete, mit Hg-Dampflampe bestrahlte Steinpilze. (**D. R. P. 626 776** Kl. 12p vom 17/1. 1928, ausg. 2/3. 1936.) DONLE.

Rare Chemicals, Inc., Nepera Park, N. Y., V. St. A., übert. von: **Lorenz Ach**, Mannheim-Waldhof, und **Wilhelm Dirscherl**, Heidelberg, *Darstellung des Chlorameisensäureesters* [$Cl \cdot COO \cdot (C_{18}H_{21}O)$] *des Follikelhormons* $C_{18}H_{22}O_2$ (I), indem man auf krystallisiertes I oder auf Stoffe, die I enthalten, *Pyridinchlorcarbonyl* (vgl. D.R.P. 109933) oder eine *Mischung von Pyridin u.* $COCl_2$ einwirken läßt. F. 100°. Der Ester geht bei der W.-Dampfdest. in eine Verb. vom F. 242° über, die eine Keto- u. eine Oxygruppe enthält. Die Konst. des Esters ist noch nicht völlig sichergestellt. Er zeichnet sich durch protrahierte u. gegenüber dem freien Hormon u. anderen Estern desselben 2—2½-mal höhere Wrkg. aus. (**A. P. 2 031 581** vom 21/11. 1933, ausg. 25/2. 1936. D. Prior. 26/11. 1932.) DONLE.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: **F. Gottwalt Fischer**, Freiburg i. Br.), *Darstellung gereinigter Keimdrüsenhormonpräparate*, dad. gek., daß — 1. in weiterer Ausbldg. des Verf. des D. R. P. 584211; C. **1933**. II. 4354) als Kondensationsmittel Sulfocarbonsäuren der Zus. $HOOC \cdot R \cdot SO_3H$ verwendet werden, wobei R einen substituierten oder nicht substituierten aliphat., alicycl., aromat. oder heterocycl. Rest darstellt; 2. die Kondensation in Ggw. eines tertiären Amins [*Pyridin* (I), *Chinolin, Dimethylanilin* usw.] mit Hilfe des Chlorids einer Sulfocarbonsäure durchgeführt wird u. die entstandenen Ester als Aminsalze mit einem organ. Lösungsm., in dem die nicht umgesetzten Bestandteile gel. bleiben (*Bzl.*, *Bzn.*, *Ä.*) ausgefällt werden; 3. das nach Verseifung der Ester erhaltene Gemisch mit Phthalsäureanhydrid kondensiert u. in die einzelnen Hormonfraktionen zerlegt wird. — Z. B. werden 10 g eines durch Extraktion von Männerharn erhaltenen Rohöls, von denen 5 mg einer Kapauneneinheit entsprechen, in 150 ccm I gel., mit 10 g *m-Benzoesäuresulfochlorid* versetzt, die Lsg. in Ä. gegossen, der Nd., der aus Pyridinchlorhydrat u. den Pyridiniumsalzen der veresterten u. der überschüssigen Sulfocarbonsäure besteht, abzentrifugiert, von Ä. befreit, in W. gel., mit 100 ccm konz. KOH verseift. Nach Extrahieren mit Ä., Reinigen u. Eindampfen erhält man ein bräunlich gefärbtes, dickfl. Öl von einem physiol. Wirkungswert von ca. 2 mg pro Kapauneneinheit. Als Ausgangsstoffe sind auch Extrakte aus Schwangeren-, Stutenharn, Placenta, anderen Organen, pflanzlichen hormonhaltigen Stoffen zu verwenden. (**D. R. P. 627 329** Kl. 12p vom 10/2. 1934, ausg. 13/3. 1936. **Zus. zu D. R. P. 584 211; C. 1933. II. 4354.**) DONLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung physiologisch wirksamer Substanzen aus Muskeln.* Man kann an Stelle von den im Hauptpatent verwendeten Herzen auch von anderen Muskeln ausgehen. (**D. R. P. 626 274** Kl. 12p vom 15/2. 1927, ausg. 24/2. 1936. **Zus. zu D. R. P. 578 996; C. 1933. II. 4352.**) DONLE.

Krause Medico G. m. b. H., München, *Herstellung eines injizierbaren Extraktes aus Knochenbestandteilen*, dad. gek., daß die Epiphysen u. ihre Wachstumslinien aus Schenkelknochen von im Wachstum befindlichen Tieren, insonderheit solchen junger Kälber, fein verrieben, mit physiol. NaCl-Lsg. extrahiert u. aus diesem Extrakt die Eiweißstoffe in bekannter Weise mit A. ausgefällt werden. — Verwendung zur Förderung schlecht heilender Knochenbrüche, bzw. zur Wiederanregung schon erlahmter Kallus-Bldg., zur Sensibilisierung allerg. Zustände, wie Serumexantheme, Heuschnupfen. (**D. R. P. 626 797** Kl. 30h vom 14/4. 1933, ausg. 3/3. 1936.) DONLE.

Paul Flemming, Hamburg, *Desinfektionsmittel* nach Patent 610 408, gek. durch den Ersatz von Chlorthymol durch *Thymol*. Es kommen insbesondere auch Mischungen von Thymol mit Chlorxylenol zur Anwendung. Das Desinfektionsmittel soll z. B. gegen Bacterium coli u. Typhus u. Bacillus pyocyaneus benutzt werden. (**D. R. P. 625 609** Kl. 30 i vom 2/8. 1931, ausg. 12/2. 1936. **Zus. zu D. R. P. 610 408; C. 1935. II. 403**). HORN.

Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, Mo., übert. von: **Frank C. Whitmore**, State College, Pa., **August J. Homeyer**, St. Louis, **David M. Jones**, Forty Fort, und **Walter R. Trent**, State College, V. St. A., *Stark verzweigte, langkettige organische Säuren.* In üblicher Weise, z. B. durch Kondensation entsprechender Halogenverbb. mit Alkalicyanid u. Hydrolyse der Nitrile oder mit Diäthyl- (I), bzw. Diäthyläthylmalonat (III) u. Hydrolyse der Ester, gegebenenfalls mit anschließender Abspaltung von CO_2, werden Säuren der Formel $(CH_3)_3C\text{-}(CH_2)_n\text{-}CXY\text{-}COOH$ hergestellt, worin n eine Zahl gleich oder größer als 2, X = H oder Alkyl u. Y = H oder COOH ist. Die Säuren, die mindestens 1 C-Atom enthalten, das an 4 andere C-Atome gebunden ist, haben *baktericide Wrkg.* Erwähnt sind *4,4-Dimethylpentan-1-carbonsäure*, F. 38°, $Kp._{20}$ 130°, aus *4,4-Dimethyl-1-brompentan* (II) ($Kp._{35}$ 68°) u. KCN, *5,5-Dimethylhexan-1-carbonsäure*, F. 13°, $Kp._{20}$ 145°, aus II u. I, wobei *5,5-Dimethylhexan-1,1-*

dicarbonsäure (bzw. *-ester*) (IV) Zwischenprod. ist, *6,6-Dimethylheptan-3-carbonsäure* aus *3,3-Dimethyl-1-brombutan* u. III mit *6,6-Dimethylheptan-3,3-dicarbonsäure* als Zwischenprod., *7,7-Dimethyloctan-3-carbonsäure* aus II u. III mit *7,7-Dimethyloctan-3,3-dicarbonsäure* als Zwischenprod. u. *2,2,10,10-Tetramethylundecan-6-carbonsäure* (V), F. 36°, Kp.$_{4-5}$ etwa 170°, aus IV u. II, wobei *2,2,10,10-Tetramethylundecan-6,6-dicarbonsäure* u. der *Ester* von V, Kp.$_2$ 152°, als Zwischenprodd. auftreten. (**A. P. 2 032 159** vom 17/4. 1933, ausg. 25/2. 1936.) DONAT.

Karl Heinz Ubertus, Arzneimittel-, Drogen-, Chemikalien- und Heilkräuter-Fachwörterbuch. Die wissenschaftl. u. volkstüml. Bezeichngn. d. Arzneimittel. Lat.-dt., dt.-lat. 2. erw. Aufl. Berlin: H. Mayer 1935. (1806 Sp.) gr. 8°. Lw. M. 14.80.

G. Analyse. Laboratorium.

Pierre Jolibois, *Einrichtung eines chemischen Laboratoriums in kleineren Orten (z. B. auf dem Lande).* Vf. gibt Winke für die Aufbewahrung des Gebrauchswassers, die Abführung der Abwässer, zur zweckmäßigen Gestaltung der Gußsteine u. Aufwaschbecken u. über die Herst. von dest. W. Als Heizgas für die verschiedenen Brenner u. Heizvorrichtungen ist das Butan zu empfehlen. Die für Leuchtgas eingerichteten Brenner u. Gebläse sind aber nicht verwendbar. Auf die Möglichkeit, das Laboratorium an ein elektr. Lichtleitungsnetz anzuschließen, dürfte kaum verzichtet werden können, da die Selbstherst. der elektr. Energie mit einem Schwerölmotor-Dynamoaggregat noch zu teuer ist. Als Tischbedeckung empfiehlt Vf. Linoleum. Ein Abzug läßt sich in einfacher Weise mit einem Zimmerventilator u. einem Doppelfenster improvisieren. (Documentat. sci. **5**. Nr. 41. 1—7. Jan. 1936.) WINKLER.

Bernard B. Longwell und **Robert M. Hill**, *Eine abgeänderte Rehbergbürette zum Gebrauch für Lösungen, die mit Quecksilber reagieren.* (Vgl. REHBERG, C. **1925**. II. 417.) (J. biol. Chemistry **112**. 319—21. Dez. 1935. Denver, Univ. of Colorado.) ECKSTEIN.

Edwin Dowzard und **Michael J. Russo**, *Ein elektrisch geheizter Schmelzpunktsbestimmungsapparat.* Das Gefäß, in dem der eigentliche F.-Best.-App. (Pyrexreagensrohr) u. ein 2. Thermometer aufgehängt sind, hängt in einem runden Batterieglas von 150 × 230 mm u. ist mit einem 1,25 mm starken u. 15 mm breiten Cr-Ni-Band mehrfach umwickelt. Einzelheiten u. Abbildungen des App., mit dem Tempp. bis etwa 310° bei einer Genauigkeit von ±0,5° bestimmt werden können, im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**. 74—75. 15/1. 1936. Brooklyn, N. Y., Quinine and Chem. Works, Inc.) ECKSTEIN.

Mary L. Willard und **Delcena E. Crabtree**, *Halbmikrokochpunktsbestimmungsapparat nach Cottrell.* Der dem von COTTRELL (J. Amer. chem. Soc. **41** [1919]. 721) oder DAVIS (C. **1933**. I. 3218) nachgebildete App. stellt den Kp. von 5 ccm Fl. mit einer Genauigkeit von ± 0,1° fest. Die Temp.-Messung erfolgt thermoelektr. Einzelheiten u. Abbildung im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**. 79—80. 15/1. 1936. Pennsylvania, State College.) ECKSTEIN.

Charles M. Mason und **Hamilton M. Gardner**, *Dampfdruckerniedrigungsmethode zur Bestimmung von Molekulargewichten.* Es wird ein einfacher App. beschrieben, mit dem man die Dampfdrucke wss. Lsgg. messen kann. Anschließend wird an Hand eines Beispiels gezeigt, wie man mit Hilfe des RAOULTschen Gesetzes aus der Dampfdruckerniedrigung einer wss. Lsg. das Mol.-Gew. der gel. Substanz bestimmen kann. (J. chem. Educat. **13**. 188—90. April 1936. Durham, New Hampshire, Univ.) GOTTFR.

W. N. Bond, *Waagen mit Luftdämpfung.* Theorie u. prakt. Handhabung luftgedämpfter Waagen. (Analyst **61**. 85—90. Febr. 1936. Shinfield, Berks., Nat. Inst. for Research in Dairying.) ECKSTEIN.

D. S. Binnington und **W. F. Geddes**, *Eine Waage mit selbsttätiger Aufzeichnung.* Vff. beschreiben eine automat., elektr. arbeitende Registrierwaage mit Öldämpfung u. Gegengewicht für eine Anfangsbelastung von 100 g. Gewichtsverluste bis zu 17 g können bei einer Genauigkeit von ±0,01 g durch selbsttätiges Verlagern der Gewichte (Stahlkugeln) sofort festgestellt werden. Die Aufzeichnung erfolgt mittels einer „Funkenuhr" auf einer Messingtrommel. Im Original sind alle Einzelheiten ausführlich beschrieben u. mehrfach schemat. dargestellt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**. 76—79. 15/1. 1936. Winnipeg, Canada.) ECKSTEIN.

Johannes H. Bruun, *Rücklaufregler für Laboratoriumsdestillieranlagen.* Bei dem beschriebenen Rücklaufregler gehen die aus dem Kopf der Kolonne abziehenden

Dämpfe zunächst durch einen schwach gegen die Waagrechte geneigten Kühler (mit Thermometer), dessen unteres Ende mit einem senkrechten Rückflußkühler in Verb. steht; unterhalb des Rückflußkühlers ist eine waagrechte Capillare angeordnet, innerhalb deren die durch zwei weitere Capillaren I nach der einen Seite in einen Kühler, nach der anderen Seite zurück in die Dest.-Kolonne abfließende Kondensatmenge durch einen mit Mikrometerschraube verstellbaren Abschlußkörper geregelt werden kann. Die aus beiden Enden der Capillaren u. aus dem Rückflußkühler abziehenden Dämpfe ziehen durch Druckausgleichrohre nach dem Kühler. Die Capillaren I können gegebenenfalls mit einem Heizmantel umgeben werden. Vf. gibt ein Anwendungsbeispiel. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**. 359—60. 1935. Norwood, Pa., Sun Oil Co.) R. K. MÜLLER.

S. T. Yuster und **L. H. Reyerson**, *Ein Präzisionspyknometer für Flüssigkeiten.* Genaue Beschreibung u. Abbildung eines einfachen Pyknometers, das sich besonders zur D.-Best. hochempfindlicher Fll. (z. B. von schwerem W.) eignet. Gewichtsdifferenz bei genauer Einhaltung der Arbeitsvorschrift: 0.1 mg. Einzelheiten im Original. (Ind. Engng. Chem.,Analyt. Edit. **8**. 61—62. 15/1. 1936. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) ECKSTEIN.

R. T. Page, *Düsenmesser niedriger Kapazität für konstanten Durchfluß.* Vf. entwickelt die Gleichung der Gasströmungsmesser nach dem Düsenprinzip u. beschreibt Konstruktion u. Eichung der Düsen. Experimentell wird festgestellt, daß kleine kreisförmige Düsen für konstanten Gasdurchfluß unter krit. Druckdifferenzen für den Laboratoriumsgebrauch leicht hergestellt werden können u. daß die Strömungsgeschwindigkeit aus dem Druck mit ca. 1% Genauigkeit berechnet werden kann, während für größere Genauigkeiten Eichung gegenüber einem Vergleichsmesser erforderlich ist. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**. 355—58. 1935. Boston, Mass., Harvard School.) R. K. MÜLLER.

Reubenia Dubach und **Robert M. Hill**, *Ein bewährter Apparat zur Bestimmung des kolloid-osmotischen Druckes in kleinen Flüssigkeitsmengen.* Ausführliche Beschreibung des Apparates u. der Arbeitsweise. (J. biol. Chemistry **112**. 313—18. Dez. 1935. Denver, Univ. of Colorado.) ECKSTEIN.

J. Barnóthy und **M. Forró**, *Impulszähler für rasch aufeinanderfolgende Impulse.* Die Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung mit der Koinzidenzmethode machen die Verwendung immer größerer Zählrohrdimensionen erforderlich. Damit werden aber die Zählrohrimpulszahlen in der Zeiteinheit immer größer, so daß deren Best. mit einem mechan. Zählwerk nicht mehr möglich ist. Vff. beschreiben eine einfache u. betriebssichere Zählschaltung, die nur jeden n-ten Stoß zum mechan. Zählwerk weiterführt. Außer der Best. von Impulszahlen von Zählrohren (700 in der Min.) wurde die Schaltung auch für die Registrierung von Zweifachkoinzidenzen (150 in der Min.) während 700 Stdn. verwendet. (Physik. Z. **37**. 208—11. 15/3. 1936. Budapest, Univ. Inst. f. Experimentalphysik.) G. SCHMIDT.

A. H. Barnes, *Dünnwandige Geiger-Müller-Zähler.* Zum Nachweis von β-Strahlen ist die Verwendung von GEIGER-MÜLLER-Zählern mit dünnen Wänden erforderlich. Vf. beschreibt einen Zähler dieser Art, der sich besonders für die Unters. der induzierten Radioaktivität eignet. Die wesentlichen Vorzüge der Apparatur werden angegeben. (Rev. sci. Instruments [N. S.] **7**. 107. Febr. 1936. Columbia University u. College of the City of New York.) G. SCHMIDT.

R. M. Wiley und **E. H. Harder**, *Apparat für die Untersuchung der Zusammensetzungen von Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht.* Der beschriebene App. besteht aus einem 1-l-Kolben mit Thermometern in der Fl. u. im Dampfraum, einem bis zum Boden reichenden Heber *E* zur Entnahme von Fl.-Proben u. einer am unteren Ende des Rückflußkühlers angeschmolzenen Kugel, die nach unten abgeschlossen werden kann durch einen am Heber zur Entnahme von Rückflußkondensat angebrachten Schliff. Beide Heber sind mit Hahn versehen, Heber *E* mündet in ein gekühltes Auffanggefäß, aus dem die Fl. mit Hahn abgelassen werden kann. Besondere Vorsicht ist bei Entnahme des Rückflußkondensats erforderlich, um eine Veränderung der Zus. zu vermeiden. Nach der Probenahme wird die Zus. der Fl. durch Zugabe einer Komponente durch den Rückflußkühler verändert. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**. 349—50. 1935. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) R. K. MÜLLER.

J. G. Schwidkowski, *Über die Wärmeleitfähigkeit von Metallen und einige Methoden zur Messung derselben.* Theoret. Betrachtungen über die Wärmeleitfähigkeit der Metalle

u. krit. Besprechung der bekannten Methoden zur Messung derselben. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 1067—78. 1935.) V. FÜNER.

S. Oehlinger, *Die Mikrophotographie in der Chemie. Mikrophotographische Bildwiedergabe mikrochemischer Krystallfällungen.* Mit der Kleinbildkamera kann sich der wissenschaftlich arbeitende Mikrochemiker auf einfache u. billige Weise ein Bildprotokoll seiner Arbeit anfertigen u. gelegentlich besondere Rk.-Erscheinungen, die bei Abänderung der Vers.-Technik oder der Konz. der Vers.-Lsgg. oder des Fällungsmittels auftreten, festhalten. Vf. bringt 23 Wiedergaben von mikrophotograph. Aufnahmen mit der Contax-Phoku-Apparatur. (Photogr. u. Forschg. Heft **5**. 161—67. Febr. 1936. Prag XIX, Versuchslab. f. Mikrochemie.) WINKLER.

H. von Vormizeele, *Durosäurefuchsin, ein neuer lichtechter und widerstandsfähiger Farbstoff für van Giesonsche Farblösungen.* Das wenig lichtechte u. leicht reduzierbare Säurefuchsin in der VAN GIESONschen Lsg. ersetzt Vf. mit gutem Erfolg durch das Durosäurefuchsin der Fa. Dr. GRÜBLER & Co. Die Herst. der Farblsg. u. die Ausführung der Färbung wird kurz beschrieben. (Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. **52**. 306—07. Jan. 1936. Düsseldorf.) WINKLER.

Max Berek, *Die Bestimmung der optischen Anisotropiekonstanten absorbierender Krystalldurchschnitte aus Polarisationsbeobachtungen im senkrecht reflektierten Licht.* Es wird rechner. u. durch einige Messungen gezeigt, wie man aus den Anisotropieeffekten absorbierender Mineralien zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht mittels eines ellipt. Analysators Anisotropieparameter bestimmen kann, die kennzeichnend sind für die opt. Symmetrie, den komplexen opt. Charakter, die Höhe der komplexen Doppelbrechung u. für das Verhältnis der beiden uniradialen Reflexionsvermögen des Krystalldurchschnitts. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **93**. 116—35. Jan. 1936. Wetzlar.) SKAL.

M. F. Hasler und **R. W. Lindhurst**, *Ein rotierender Sektor für quantitative Spektralanalyse.* An dem häufig verwendeten logarithm. Sektor beanstanden Vff., daß Längenmessungen von einer im gewissen Grad unbestimmten Grundlinie gemacht werden müssen u. daß die zusammengedrängte logarithm. Skala verwendet wird. Vff. lassen einen halbzylindr. Körper vor dem Film, der als Aufnahmematerial in ihren Gitterspektrographen diente, rotieren. Die Rotationsachse fällt mit der Achse des zum vollen Zylinder ergänzten Halbzylinders zusammen. Außerdem ist sie parallel der Filmebene u. senkrecht zur Ebene der Lichtbündel, die die Spektrallinien erzeugen. Bei Anwendung des beschriebenen Sektors zeigen die Spektrallinien in der Mitte eine Unterbrechung, die um so länger ist, je kleiner die Intensität der Linien ist. Durch Auswuchten läßt sich erreichen, daß die Rotation des Sektors ohne Vibration erfolgt. Aus der Theorie des Sektors ergibt sich, daß sich die Intensitäten zweier Linien umgekehrt wie die Länge ihrer Unterbrechungen verhalten. (Rev. sci. Instruments [N. S.] **7**. 137—39. März 1936. Pasadena, U. S. A., California Inst. of Techn. u. Los Angeles, U. S. A., Applied Research Lab.) WINKLER.

W. W. Coblentz und **R. Stair**, *Eine Standardultraviolettlichtquelle zur Eichung photoelektrischer Dosimeter.* Um die von der Sonne in einem gegebenen Spektralbereich ausgesandte Energie zu messen, verwendeten Vff. eine Differentialthermosäule mit geeigneten Filtern. Für den Feldgebrauch ist diese Apparatur aber zu umständlich. Vff. bauten darum ein tragbares Photozellengerät. Zu seiner Eichung ist eine Standardlichtquelle nötig. Als solche schlagen Vff. eine Quarz-Hg-Bogenlampe vor. Hierbei ergaben sich mehrere Vorteile, z. B. die diskontinuierliche Energieverteilung, die größere Intensität u. günstige Verteilung der Emissionslinien zwischen 2967 u. 3132 Å, die einfache Best. der relativen Intensitäten der Linien in Abhängigkeit von der Temp., Belastung u. a. Die Nachteile der gasgefüllten W-Lampe als Ultraviolettlichtquelle für den genannten Zweck sind vor allem ihre geringe Ultraviolettenergie u. ihr kontinuierliches Ultraviolettspektrum. Die verwendete Quarz-Hg-Lampe wird beschrieben. Der Faktor zur Umrechnung der Mikroamperemeterausschläge des Photozellenverstärkergerätes in absol. Einheiten (Mikrowatt/qcm) wurde für verschiedene Zellen mehrfach bestimmt, wobei sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Eichwerte ergab. (J. Res. nat. Bur. Standards **16**. 83—92. Febr. 1936. Washington.) WINKL.

—, *Ein neues trichromatisches Colorimeter.* Beschreibung eines einfachen trichromat. Colorimeters von A. HILGER. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. **6**. 93. 96. März 1936.) SCHEIFELE.

N. J. Chlopin, *Eine einfache Apparatur für elektrometrische (potentiometrische) Titration.* Anleitung zur Herst. einer einfachen Apparatur für elektrometr. Titration

mit laboratoriumsüblichen Hilfsmitteln. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 1108—12. 1935.) V. FÜNER.

R. Cliquet-Pleyel, *Bemerkungen zu Leitfähigkeitsbestimmungen und p_H-Messungen.* Entgegnung auf die Arbeit von KLING u. LASSIEUR (C. **1936**. I. 3652). (Documentat. sci. **4**. 317. Dez. 1935.) ECKSTEIN.

W. S. Lednewa, B. I. Petrow und **M. A. Proskurnin**, *Automatische Methode zur Neutralisation und Registrierung der Wasserstoffionenkonzentration.* Vff. beschreiben eine automat. Vorr. zur laboratoriumsmäßigen u. techn. Titration u. Registrierung von p_H mit Hilfe von W-Elektroden unter Benutzung von Verstärkerröhren u. Relaisvorr. Die Titration kann bei gewöhnlicher wie auch erhöhter Temp. ausgeführt werden, wobei für den letzten Fall eine besonders sorgfältige Nachprüfung der Elektroden notwendig ist, da das Potential der W-Elektrode mit der Zeit stark abnimmt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 1007—13. 1935.) V. FÜNER.

Bartholow Park, *Errechnung des Blindwertes.* Einfaches rechner. Verf. zur Best. der zur Erhaltung eines scharfen Farbumschlags erforderlichen Anzahl ccm überschüssiger Titrierfl. Beispiel: Titration von Zn mit $K_4Fe(CN)_6$ u. $UO_2(NO_3)_2$ als Indicator. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**. 32. 15/1. 1936. Houghton, Mich., College of Mining and Technology.) ECKSTEIN.

D. S. Narayanamurthi und **T. R. Seshadri**, *Brucinsulfat als innerer Indicator bei Titrationen mit Dichromatlösungen.* Eine Lsg. von 1 g Brucin in 100 ccm 3-n. H_2SO_4, aufbewahrt in braungelber Flasche, ist bei Dichromattitrationen dem Diphenylamin überlegen. Der Farbumschlag von grün zu rot ist deutlicher als der von grün zu blau. — Brucin kann auch bei der $KMnO_4$-Titration in Ggw. von HCl ohne weiteres verwandt werden. — Da die Anwesenheit von Fe (3)-Salzen nicht stört, ist damit Fe (2) neben Fe (3), sowie Cr neben Fe (3) in Erzen oder Fe-Cr-Legierungen bestimmbar. Hg (1), Hg (2) u. Sn (2) stören ebenfalls nicht. — Wird bei Bodenanalysen die organ. Substanz mit überschüssigem CrO_3 oxydiert, so versetzt man die verdünnte Cr-Lsg. mit einem Überschuß $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ u. titriert mit $K_2Cr_2O_7$ u. Brucin zurück. Eine direkte Titration mit $FeSO_4$ ist hier nicht möglich. (Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. **3**. 38 bis 42. Jan. 1936. Waltair, Andhra Univ.) ECKSTEIN.

Edward S. West, *Ein Titrationsapparat für Zucker- und andere Lösungen.* (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**. 62. 15/1. 1936. Portland, Univ. of Oregon.) ECK.

Y. Volmar, *Acidimetrie und Alkalimetrie mit einigen fluorescierenden Indicatoren.* Das Verf. beruht darauf, daß Fluorescein-, Acridin-, Umbelliferon- u. Chininlsgg. für große u. kleine p_H-Werte verschiedene Fluorescenzfarben zeigen. Die alkal. Unters.-Lsgg. (bei Verwendung von Chinin titriert man zweckmäßigerweise mit Lauge) wurden in Erlenmeyerkolben aus dünnem Pyrexglas vor dem NiO-Glasfenster einer Ultraviolettlampe aufgestellt u. nach Zugabe des Indicators (z. B. 1—2 Tropfen Umbelliferon 1 : 10000) tropfenweise mit Säure bis zum Farbumschlag der Lumineszenzerscheinung versetzt. Die fluorescierenden Indicatoren werden vorteilhaft bei stark verd., gefärbten oder trüben Unters.-Lsgg. verwendet. Mehrere Beispiele wurden angeführt. Der Umschlag der Fluorescenzfarbe erfolgt für Fluorescein zwischen $p_H = 3{,}8$ u. 4,3, für Acridin zwischen $p_H = 4{,}85$ u. 4,95, für Umbelliferon bei 6,6 u. für Chinin zwischen 4 u. 9. (Documentat. sci. **5**. 33—39. Febr. 1936. Straßburg, Univ.) WINKLER.

Thorne M. Carpenter, *Ein chemisches Hygrometer.* Ausführliche Beschreibung u. Abbildung des Apparates, in dem die Voll. eines Gases vor u. nach der W.-Absorption durch P_2O_5 genau gemessen werden, woraus sich der ursprüngliche W.-Geh. errechnen läßt. Das Verf. ist dem gewichtsanalyt. gegenüber bis auf 0,02% genau. Einzelheiten im Original. (J. biol. Chemistry **112**. 123—33. Dez. 1935. Boston, Carnegie Inst. of Washington.) ECKSTEIN.

L. M. Iolsson und **P. O. Ferstater**, *Über die Feuchtigkeitsbestimmung in sulfidischen Kupfererzen.* Vff. unterteilen die in sulfid. Kupfererzen befindliche Feuchtigkeit in adsorbierte (I) u. zwischenkrystalline (II) Feuchtigkeit u. Feuchtigkeit, die als Krystall-W. (III) u. Konst.-W. (IV) vorliegt. Zur Best. der so unterteilten Feuchtigkeit wird wie folgt verfahren: I: 5 g Erz (vollständiger Durchgang durch 130-Maschensieb) werden 24 Stdn. im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet, gewogen, 2 Stdn. an der Luft stehen gelassen u. wieder gewogen. Gewichtszunahme entspricht der adsorbierten Feuchtigkeit; II: nach der Carbidmethode wird die Summe I + II bestimmt u. nach Abzug des Wertes für I der Wert für II errechnet; III: 5 g des gepulverten Erzes (130-Maschensieb) werden im Trockenschrank bei 250° innerhalb 2 Stdn. getrocknet, im Exsiccator abgekühlt u. gewogen; darauf wird die Probe 3 Stdn. im

Exsiccator über W. gehalten, im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ 24 Stdn. getrocknet u. gewogen. Gewichtszunahme ist Krystall-W. Beeinflussung der Bestst. durch verschiedene Faktoren wird besprochen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 1031—38. 1935.) V. FÜNER.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

I. M. Kolthoff und **R. S. Livingston**, *Katalytische und induzierte Reaktionen in der Mikrochemie.* Im Zusammenhange: Allgemeine Theorie der Katalyse u. Induktion im homogenen System, induzierte u. katalysierte Fällungen sowie deren analyt. Anwendungen, katalyt. u. induzierende Wrkgg. von Ag u. Hg, so zum Nachweis von Mn, auch in alkal. Mittel, sowie von Ag, Hg, As u. a., gezeigt an Beispielen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 209—13. 1935. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) GROSZFELD.

Earle R. Caley und **M. Gilbert Burford**, *Nachweis und Trennung schwer löslicher Verbindungen mit Hilfe konzentrierter Jodwasserstoffsäure.* Als Reagens dient in der Hauptsache HJ vom spezif. Gewicht 1,70, der 1—2% 50%ig. H_3PO_2 zugesetzt ist. 1. *SnO_2* wird von dieser Säure bei 90—95° in rotes SnJ_4 verwandelt (von 0,1 mg an); erhitzt man 0,3 mg SnO_2 längere Zeit mit HJ, so bildet sich an den Wänden des Reagensglases ein gelbes Sublimat. Bei sehr geringen Mengen entsteht beim Abkühlen über dem Oxyd eine lachsrote Färbung, die als spezif. Reagens für kleine Sn-Mengen angesehen werden kann. 2. *Erdalkalisulfate* werden bis zu 0,1 mg herab von h. HJ zers. Den entstehenden H_2S weist man mit ammoniakal. Na-Nitroprussidpapier nach. $BaSO_4$ schließt sich schwer auf, doch genügt zum qualitativen Nachweis die in wenigen Minuten erhaltene Menge, um in der abfiltrierten Lsg. Ba in der Flamme nachzuweisen. 3. *$PbSO_4$* liefert in h. HJ H_2S, in k. $HPbJ_3$, das beim Verdünnen in charakterist. goldgelbe PbJ_2-Krystalle übergeht (Identitätsrk. für Pb!). Dampft man die $HPbJ_3$-Lsg. auf dem W.-Bad ein, so kann man die Erfassungsgrenze auf 0,1 mg $PbSO_4$ herabdrücken. 4. *Cr (3)-Heptasulfatdihydrat* verhält sich wie $BaSO_4$. Im Filtrat wird Cr nach Oxydation wie gewöhnlich nachgewiesen. 5. *Ag-Halogenide* werden von k. HJ vollständig gel. Beim Verdünnen fällt infolge Zers. des HAg_3J_4 fein verteiltes AgJ aus. 6. *CaF_2* wird von h. HJ langsam in CaJ_2 umgesetzt, das u. Mk. leicht zu erkennen ist. 7. *Wasserfreies $CrCl_3$* wird von h. HJ angegriffen. Beim Abkühlen färbt sich die zunächst dunkelbraune Lsg. dunkelgrün, wahrscheinlich infolge W.-Aufnahme des CrJ_3. — Die Analyse der Komponenten in Mischungen richtet sich nach vorstehenden Vorschriften. Nicht angegriffen von k. oder h. HJ werden Quarz, Cr_2O_3 u. Al_2O_3 (geglüht oder als Alundum), die also nach HJ-Behandlung des Gemisches jedesmal durch Glasfiltertiegel abfiltriert werden müssen. — Die quantitative Trennung der HJ-löslichen Bestandteile von den unl. ergab gute Werte. Einzelheiten im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8. 63—67. 15/1. 1936. Princeton, N. J., Univ.) ECKSTEIN.

S. Burkat, *Über einige neue Anwendungen des Ammoniumpersulfats in der analytischen Praxis.* Vf. untersucht die Anwendung von 2-n. $(NH_4)_2S_2O_8$-Lsg. im Gemisch mit verd. CH_3COOH, H_2SO_4 u. HCl zur Auflsg. verschiedener Metallsulfide u. findet, daß das Gemisch mit verd. HCl die beste Wrkg. aufweist u. schnell alle Sulfide der II. u. III. Gruppe auflöst. Weiterhin wird die Anwendung von $(NH_4)_2S_2O_8$ für den oxydativen Nachweis verschiedener Kationen ($Mn^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$) sowie zur Auflsg. von Metallen (Fe, Cu, As, Sb, Ag) besprochen. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 183—85. 1935.) V. FÜNER.

A. W. Winogradow, *Über die volumetrische Bestimmung des Sulfations mit Hilfe von Bleinitratlösung.* Die volumetr. Best. von SO_4-Ionen mit $Pb(NO_3)_2$-Lsg. nach verschiedenen Methoden wird besprochen u. die Zweckmäßigkeit der Anwendung der Methode von PAPPENHEIMER zur SO_4-Ionenbest. in Leunasalpeter besonders hervorgehoben. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 4. 167—70. 1935.) V. FÜNER.

S. M. Holland (Goljand) und **A. J. Strachowa**, *Bestimmung von Thiosulfat in thioarsenitsalzhaltigen Lösungen.* Da $Na_2S_2O_3$ in den As-salzhaltigen Waschlsgg., die zur Auswaschung von H_2S aus techn. Gasen benutzt werden, störend wirkt u. neben den Thio- u. Oxythio-As-Salzen schwer zu bestimmen ist, entwickeln die Vff. folgende Methode der Best. von $Na_2S_2O_3$. Ein Gemisch aus Thio-, Oxythio-As-Salzen u. $Na_2S_2O_3$ wird kurze Zeit (5—10 Min.) mit H_2S-Gas behandelt, mit $KAl(SO_4)_2$ versetzt, auf bestimmtes Vol. aufgefüllt u. durch trockenes Filter filtriert; ein abgemessenes Vol. des Filtrates wird mit $Zn(CH_3COO)_2$ versetzt, durchgeschüttelt, auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllt u. wieder durch ein trockenes Filter filtriert; in diesem Filtrat wird jetzt $Na_2S_2O_3$ jodometr. bestimmt. Zur Verhinderung der Verluste an $Na_2S_2O_3$ bei der Trennung

von den As-Salzen muß das Verhältnis $Al^{\cdots} : Na_2S_2O_2 < 3$ bleiben, andererseits zur vollständigen Ausfällung von As soll das Verhältnis $Al^{\cdots} : HAsS^{\cdot\cdot} > 2$ sein. Der bei der Best. von $Na_2S_2O_3$ in techn. Laugen begangene Fehler beträgt 1,0—0,5% u. ist von der Konz. der As-Salze abhängig, dagegen nicht von der $Na_2S_2O_3$-Konz. Dauer der Best. 40—60 Min. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4.** 175—80. 1935.) v. FÜNER.

E. A. Ostroumow, *Zur Frage der Bestimmung von Selen und Tellur in Selenschlämmen der Schwefelsäurefabriken.* Vf. gibt folgendes Verf. an: 2 g des Schlammes werden im Becherglas mit 25—30 ccm HNO_3 (1,4) übergossen u. erhitzt; nachdem die Rk. nachgelassen hat, werden langsam 10—15 ccm H_2SO_4 (1,84) zugegeben u. die Lsg. vorsichtig bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit ca. 80 ccm H_2O verd. u. SiO_2 u. $PbSO_4$ abfiltriert. Im Filtrat hinterbleibt H_2SeO_3 u. H_2TeO_3. Das Filtrat u. die Waschwässer (150 ccm) werden mit dem 3-fachen Vol. HCl (1,19) versetzt u. k. mit SO_2 gesätt. Das ausgeschiedene Se wird über Nacht stehen gelassen, dann am Rückflußkühler, zur vollständigen Koagulation u. Überführung in die schwarze Modifikation, gekocht, nach dem Abkühlen mit ca. 0,2 g Hydrazinsulfat versetzt u. wieder gekocht. Das abgeschiedene Se wird nach dem Abkühlen filtriert, mit W. u. A. gewaschen, bei 105° getrocknet u. gewogen. Der Nd. wird zur Verflüchtigung des Se geglüht u. die Verunreinigung des Se (SiO_2) als Rückstand bestimmt. — Das Se-Filtrat wird mit NH_3 fast neutral gemacht, 10—15 ccm $FeCl_3$-Lsg. zugegeben (0,25 g $Fe^{\cdots}$ in 25 ccm), auf 60° erwärmt u. $Fe(OH)_3$ mit NH_3 gefällt. Da der Überschuß von NH_3 unerwünscht ist, wird mit Methylrot gearbeitet u. nach dem Umschlag ein Tropfen verd. NH_3 zugegeben (schwacher Geruch). Die Lsg. wird kurze Zeit über dem Brenner u. darauf 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Te-haltige $Fe(OH)_3$ wird abfiltriert, gut mit W. gewaschen, in möglichst wenig HCl (1 : 4) gel., stark verd. u. k. mit SO_2 gesätt. Der Nd. wird weiter wie bei Se behandelt, es wird nur kein Hydrazinsulfat benützt u. kein Ascherückstand bestimmt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **3.** 1088—89.) v. FÜNER.

P. K. Migal und **N. I. Troitzkaja**, *Die Bestimmung von Schwefel- und Salpetersäure bei ihrer gleichzeitigen Anwesenheit.* Nach der Best. der Summe der Säuren mit 0,1-n. Lauge wird von Vff. H_2SO_4 entweder nach der von MÜLLER (1) oder nach der von RASCHIG (2) beschriebenen Methode in folgender Weise bestimmt: 1. zur neutralen Lsg. wird in geringem Überschuß eine titrierte Hydrazinchloridlsg. zugegeben, das ausgefallene Hydrazinsulfat filtriert, gut gewaschen u. im Filtrat HCl durch Titration bestimmt; 2. die neutrale Lsg. wird mit Hydrazinchloridlsg. versetzt, Hydrazinsulfat abfiltriert, gewaschen, der Nd. mit dem Filter in W. suspendiert, auf 50—60° erwärmt u. mit NaOH-Lsg. gegen Phenolphthalein titriert. Der HNO_3-Geh. wird dann als Differenz berechnet. Die zweite Methode ist in der Ausführung einfacher, in der Genauigkeit sind aber beide Methoden gut. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4.** 171—72. 1935.) v. FÜNER.

W. A. Davis und **J. G. Maltby**, *Die Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung von Spuren Arsen in organischen und anorganischen Substanzen.* 1. Die Red. der Arsenate zu As (3)-Salzen mit salzsaurer Sn-Lsg. ist immer unvollständig, ebenso läßt sich AsO_4''' durch As-freies Zn nur unvollständig reduzieren. Dagegen liefert die GUTZEIT-Probe nach Vorbehandlung des Materials mit $SnCl_2$ u. KJ einwandfreie Werte. 2. Auch Vorbehandlung mit einem *Überschuß* von SO_2 oder $KHSO_3$ u. kurzes Auskochen des Überschusses ist zu empfehlen. 3. Die Reduktionstemp. während der GUTZEIT-Probe soll 40—60° betragen. (Analyst **61.** 96—100. Febr. 1936. Epsom.) ECKSTEIN.

N. I. Tscherwjakow und **E. A. Ostroumow**, *Zur Frage der Trennung von Calcium vom Strontium und Barium.* Vff. prüfen die von MACCHIA (C. **1928.** I. 2634) beschriebene Methode der Trennung von Ca mittels $K_4Fe(CN)_6$ vom Ba u. Sr u. finden für Ca zu niedrige Werte; auch die von Vff. vorgenommenen Abänderungen der Methode führten nicht zu einwandfreien Werten, so daß die Methode zur Anwendung nicht empfohlen werden kann. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4.** 181—83. 1935.) v. FÜNER.

Howard B. Knowles, *Die Verwendung von 8-Oxychinolin bei der Bestimmung von Aluminium, Beryllium und Magnesium.* Vf. fällt Al aus essigsaurer, mit NH_4-Acetat gepufferter u. mit NH_3 bis zum p_H-Wert 6,8 neutralisierter Lsg. (Bromkresolpurpur als Indicator) mit Oxin, trocknet den Nd. bei 140° oder titriert ihn nach Lösen in HCl bromometr. (vgl. BERG, C. **1928.** I. 946). Das Verf. eignet sich auch zur Al_2O_3-Best. in Feldspat nach Entfernung der SiO_2. Zu beachten ist, daß HF vor der Oxin-

fällung vollständig vertrieben sein muß. — Zur Trennung des Al vom Be werden diese beiden Metalle mit H_2S bzw. NH_3 u. NaOH isoliert; die oben angeführte Al-Best. liefert aber hierbei etwas zu hohe Werte. Fällt man dagegen Al, Fe, Ti u. Zr aus saurer Lsg. (s. oben) doppelt mit Oxin, dampft die vereinigten Filtrate trocken u. behandelt den Rückstand mit H_2SO_4, HNO_3 u. $HClO_4$, so erhält man Be durch Ausfällen mit NH_3 quantitativ als $Be(OH)_2$ (vgl. FRESENIUS u. FROMMES, C. **1933**. II. 1400). — In Ggw. von Mg wird Al ebenfalls in der oben angegebenen Weise gefällt; aber auch hier fallen die Werte infolge Adsorption des Reagens etwas zu hoch aus. Der Nd. wird gel. u. Al 2-mal mit NH_3 gefällt. Die Filtrate hiervon sind Mg-frei. — Weitere Einzelheiten des Arbeitsganges im Original. (J. Res. nat. Bur. Standards **15**. 87—96. 1935. Washington.) ECKSTEIN.

Leonid Kulberg, *Eine neue qualitative Reaktion auf Cerium und eine Methode der fraktionierten Feststellung desselben.* Die Rk. beruht auf der Autoxydation von $Ce(OH)_3$ u. nachfolgenden Oxydation von Leukomalachitgrün durch $Ce(OH)_4$ zu Malachitgrün. Sie gestattet den Nachweis von 0,03 γ Ce in einer Verdünnung von 1:340 000. Die Ausführung der Rk. ist folgende: 0,1 g Leukomalachitgrün werden in 5 ccm 40%ig. Essigsäure gel. u. im Dunkeln aufbewahrt. Zu der zu untersuchenden Lsg. werden einige Tropfen $^1/_1$-n. NaOH zugefügt, dann wird filtriert u. gewaschen. Der Nd. wird auf ein Uhrglas gebracht u. das Reagens aus einer Capillare zugefügt. Bei Ggw. von Ce tritt blaugrüne Färbung auf. Die Hydroxyde von Mn, Co, Ag u. Tl stören. Sie werden durch Zugabe von so viel 10%ig. KCN-Lsg., bis der Nd. fast wieder gelöst ist, u. von etwas $^1/_1$-n. NaOH ausgeschieden. Th in größeren Mengen (Th : Ce > 100 : 1) erschwert den Nachweis u. wird am besten durch Zugabe von $K_4Fe(CN)_6$ entfernt. Auf diese Weise ist der Ce-Nachweis noch bei Th : Ce = 1000 : 1 leicht möglich. Die Arbeitsweise beim Vorliegen komplizierterer Gemische u. Mineralien wird kurz beschrieben. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **8**. 1452—56. 1935.) BAYER.

Loren C. Hurd, *Die Rheniumbestimmung.* I. *Qualitativ.* 1. Vf. hat unter Benutzung des Analysenganges von PRESCOTT u. JOHNSON gefunden, daß die weitaus größte Re-Menge (als $KReO_4$) aus stark salzsaurer Lsg. zusammen mit dem As als Re_2S_7 ausfällt (vgl. GEILMANN u. WEIBKE, C. **1931**. II. 1605, u. GEILMANN u. VOIGT, C. **1931**. I. 116). Re-Salze niederer Wertigkeit, wie $ReCl_6''$ oder $ReCl_3$ müssen vorher mit KOH u. H_2O_2 in ReO_4' übergeführt werden, u. dann entweder mkr. an den charakterist. rhomb. Pyramiden des $KReO_4$ (oder in Ggw. von CsCl als $CsReO_4$) erkannt oder nach Überführung in Re_2S_7 ermittelt werden. In Ggw. von viel Mo ist die Trennung des Mo vom Re mit Oxin nicht durchführbar infolge Adsorption des $KReO_4$ an den voluminösen Mo-Oxin-Nd. (vgl. GEILMANN u. WEIBKE, C. **1931**. II. 1605). 2. Eine Anreicherung des Re nach dem Analysenverf. von NOYES u. BRAY (vgl. KAO u. CHANG, C. **1934**. II. 3283) hat sich nicht bewährt. 3. Zum direkten Re-Nachweis prüfte Vf. das Red.-Oxydationsverf. von NODDACK u. NODDACK (C. **1928**. II. 2112) nach u. stellte fest, daß bei Vorliegen saurer Mineralien die Ergebnisse besser ausfielen als bei vorwiegend bas. Material. Bei einigen Re-Mineralien erreichte Vf. überhaupt keine Sublimation. In HCl oder HNO_3 unl. Substanzen werden mit Soda oder Na_2CO_3-KNO_3-Mischung aufgeschlossen. Längere Behandlung der Schmelze mit HNO_3 oder H_2SO_4 ist zu vermeiden. Oxydierende Begleiter, wie MnO_2, werden vorher in HCl gel. 4. Der spektroskop. Re-Nachweis erfolgt genau nach der Vorschrift von NODDACK u. NODDACK (C. **1931**. II. 28). 5. Verschiedene charakterist. Rkk. auf Re vgl. GEILMANN u. BRÜNGER (C. **1931**. II. 1605), SCHARF u. SPIERING (Senior thesis 1934, Univ. of Wisconsin) u. a. 6. Röstrohr-, Flammen- u. Perlenprobe vgl. GEILMANN u. WRIGGE (C. **1931**. II. 1605). 7. Zum Schluß wird das colorimetr. Verf. von GEILMANN, WRIGGE u. WEIBKE (C. **1933**. I. 642) ausführlich beschrieben u. als das genaueste u. schnellste Nachweisverf. für Re (7) angegeben. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**. 11—15. 15/1. 1936. Madison, Wis., Univ.) ECKSTEIN.

W. M. Swenigorodskaja, *Zur Frage der Abscheidung von Mangan an der Quecksilberkathode.* (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 160—62. 1935. — C. **1935**. I. 3160.) v. FÜNER.

A. W. Filossofow, *Die Titerbestimmung der Permanganatlösungen mittels Calciumcarbonat.* Zur volumetr. Best. des Ca mittels Permanganat wird eine Methode ausgearbeitet, nach der der Titer des Permanganates mit Hilfe des $CaCO_3$ eingestellt wird. Das eingewogene Carbonat löst man in HCl u. versetzt mit ca. $^1/_{10}$-n. Oxalsäurelsg. Nach dem Erwärmen auf ca. 98° wird langsam mit verd. NH_3-Lsg. neutralisiert. Es

fällt ein Nd. aus, von dem die Lsg. nach dem Auffüllen auf ein bestimmtes Vol. abfiltriert wird. Eine Probe dieser Lsg. wird mit verd. H_2SO_4, $MnSO_4$-Lsg. u. W. versetzt u. mit Permanganat titriert. Ferner wird unter den gleichen Bedingungen die genannte Oxalsäurelsg. mit Permanganat titriert. Der Titer der Permanganatlsg. bezogen auf g CaO wird nach der Formel: $0{,}56 \cdot a/(250 \cdot b - 5 \cdot c)$ berechnet, wo a = Einwaage des $CaCO_3$, b u. c = ccm Permanganatlsg., die durch 1 ccm Oxalsäurelsg. bzw. durch 100 ccm des Filtrates verbraucht wurden. Die Genauigkeit der Methode beträgt 0,1—0,3%. Der Permanganattiter ist ca. um 0,6% größer als der nach der gewöhnlichen Art mit Oxalsäure eingestellte. Vf. empfielt die neue Methode der Permanganateinstellung für Ca-Bestst, für techn. Analysen, die einen Fehler von 0,6% zulassen, u. in Fällen, wo genügend reine Oxalsäure oder ihre Salze fehlen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1085—86. Jaschkinsk, Zementfabr.) A. GERASSIMOFF.

L. D. Roberts, *Die Bestimmung des Radiums in Carnotit und Pechblende.* Das Erz wird im Pt-Schiffchen mit $NaKCO_3$ aufgeschlossen, die Schmelze rasch abgekühlt, in kochender HNO_3 gel. u. die Ra-Emanation (Radon) in einer LIND-Elektroskopkammer gesammelt. Ein Radonverlust tritt hierbei nicht ein. — Schließt man das Erz mit $KHSO_4$ auf, so soll man zweckmäßig die Schmelze möglichst vorsichtig erkalten lassen u. unter besonderen Vorsichtsmaßregeln im Proberohr zum Austreiben des Radons erhitzen (vgl. BAUMGARTEN u. BARKER, C. **1923**. IV. 315). (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**. 5. 15/1. 1936. Los Angeles, Calif., Univ.) ECKSTEIN.

F. Běhounek, *Zwei neue Apparate zur unmittelbaren Bestimmung des in Wasser und in Luft enthaltenen Radons.* Alle bisher üblichen Methoden sowie die zur Best. des in W. u. in Luft enthaltenen Rn ausgeführten App. ermitteln nicht direkt die Konz. des Rn, sondern nur jene Menge, die in die Ionisationskammer eingeführt wurde. Zur Best. der wirklichen Konz. des Rn in W. wurden 2 neue App. ausgebildet, bei denen die Konz. des Rn unmittelbar an einer Skala abgelesen werden kann. Das Prinzip dieses App. (Behälter für das radioakt. W., Ionisationskammer mit LINDEMANNschem Elektrometer) wird schemat. wiedergegeben. Mit diesem App. konnte noch eine Aktivität von 2 MACHÉ-Einheiten verläßlich festgestellt werden, allerdings unter der Voraussetzung, daß, so wie bei allen anderen App. bei der Messung schwacher Aktivitäten, der Normalstrom nicht groß u. hauptsächlich konstant ist. Der zur Analyse von W. bestimmte App. hat 2 Meßbereiche von 0—70 u. 0—700 MACHÉ-Einheiten. Ein weiterer App. dient zur Messung der Radioaktivität der Luft mittels einer Kompensationsmethode. Der App. ist tragbar u. hat einen Meßbereich von 0—10 MACHÉ-Einheiten. (Physik. Z. **37**. 203—08. 15/3. 1936, Prag, Staatliches radiolog. Inst.) G. SCHMIDT.

Irl C. Schoonover, *Eine colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Silbermengen mittels p-Dimethylaminobenzalrhodanin.* Die Best. lehnt sich ganz an den von FEIGL (C. **1928**. II. 1593) angegebenen qualitativen Nachweis an. Wichtig ist, daß am besten nur Quarz- oder allenfalls Pyrexglasgeräte zur Verwendung kommen dürfen, weil gewöhnliches Glas Ag außerordentlich leicht adsorbiert. Als Vergleichslsg. dient eine Lsg. von 1,607 mg Ag/l, von der 1, 2, 3 usw. ccm auf Reagensgläser verteilt, jedes mit 0,5 ccm 4-n. HNO_3 versetzt u. auf 15 ccm verdünnt wird. Als Reagens verwendet man 0,5 ccm einer 0,02%ig. alkoh. Lsg. von p-Dimethylaminobenzalrhodanin. Nach diesem Verf. ist ein Ag-Geh. von 0,06 mg bis 9 mg/l mit einer Genauigkeit von wenigstens ±3% zu bestimmen. Cl', SO_4'', $Cu^{\cdot}$ u. $Hg^{\cdot}$ stören, ebenso zahlreiche organ. Substanzen. (J. Res. nat. Bur. Standards **15**. 377—84. Okt. 1935. Washington.) ECKSTEIN.

William R. Crowell, Thomas E. Hillis, Sidney C. Rittenberg und **Raymond F. Evenson**, *Die jodometrische Kupferbestimmung. Einstellung der Wasserstoffionenkonzentration.* Vff. weisen nach, daß der von PARK (C. **1931**. I. 2238) empfohlene Zusatz von K-Biphthalat als Pufferlsg. nicht nötig ist. K-Biphthalat hat keine wesentliche Einw. auf den p_H-Wert der Lsg. Dieser liegt am Endpunkt näher bei 3,3 als bei 4,0. — Zur vollständigen Oxydation eines Sulfid-, Fe- u. As-haltigen Erzes genügt Behandlung mit HNO_3 allein nicht. Vff. schlagen doppelten Aufschluß mit HNO_3 + HCl oder einfachen Aufschluß mit HNO_3 + HCl u. nachfolgende Behandlung mit gesätt. Br-W. vor. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**. 9—11. 15/1. 1936. Los Angeles, Calif., Univ.) ECKSTEIN.

J. B. Ficklen, I. L. Newell und **N. R. Pike**, *Kritische Untersuchungen über organische Verbindungen als analytische Reagenzien.* II. *Cinchoninjodid als Reagens*

zur Bestimmung von Wismut. (I. vgl. C. **1935**. I. 3820.) Durch eingehende, in Tabellenform wiedergegebene Verss. stellten Vff. fest, daß sich Cinchoninjodid nicht als spezif. Reagens auf Bi eignet. Wegen der Empfindlichkeit der Rk. (etwa 1 : 1 Mill.) ist es allenfalls zur Bi-Best. in reinen Bi-Lsgg. zu verwenden. (Z. analyt. Chem. **104**. 30—34. 16/1. 1936. Hartford, Conn.) ECKSTEIN.

Tcheng Da-Tchang und **Li Houong**, *Über die Fällung des Titans als Phosphat.* Vff. untersuchten die Fällung des Ti aus salzsauren Lsgg. (1—20% HCl) mit $(NH_4)_2HPO_4$ im großen Überschuß bei W.-Badtemp. Die Ndd. wurden nach 12 Stdn. abfiltriert, mit h., 5%ig. NH_4NO_3-Lsg. dekantiert, mit W. gewaschen, getrocknet, zuerst im bedeckten, dann im offenen Tiegel geglüht. Es zeigte sich, daß nur im Bereich von 1 bis 10% HCl-Geh. das Verhältnis TiO_2/Ti-Phosphat den konstanten Wert von 0,5234 behält. Die Fällung ist quantitativ. Bei Einhaltung der beschriebenen Arbeitsbedingungen ist also auch der genannte Koeff. maßgebend, wogegen die früher angenommenen Formeln für Ti-Phosphat: $Ti_2P_2O_8$ (Koeff.: 0,506) u. $Ti_3(PO_4)_4$ (Koeff.: 0,458) nicht in Frage kommen. — Je höher der HCl-Geh. der Ti-Lsg. ist, desto stärker soll die Konz. der NH_4-Phosphatlsg. sein. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 2173 bis 2175. 1935.) ECKSTEIN.

Henry B. Hope, **Raymond F. Moran** und **Arthur O. Ploetz**, *Eine Schnellmethode zur Titanbestimmung.* Das Verf. beruht auf der Red. des Ti in einem einfachen, besonders beschriebenen App. bis zur Dreiwertigkeit mit Zn-Amalgam u. Titration mit $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ u. KCNS als Indicator. — Die Probe, die etwa 0,1—0,2 g TiO_2 enthalten soll, wird mit 20 ccm konz. H_2SO_4 u. 15 g gepulvertem $(NH_4)_2SO_4$ behandelt. Näheres über die Red. in CO_2-Atmosphäre im Original. Die Titration erfolgt unter Luftabschluß wie üblich. Nach diesem Verf. ist die Ti-Best. in weiten Grenzen des Ti-Geh. durchzuführen. Analysendauer etwa $^1/_2$ Stde. (Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **8**. 48—49. 15/1. 1936. New York, Cooper Inst. of Techn.) ECKSTEIN.

G. P. Lutschinsky, *Über die Reaktion von Titantetrachlorid mit Phenol.* (Unter Mitwirkung von **E. S. Altmann**.) Vf. hat die Farbenintensität des Systems $TiCl_4$-C_6H_5OH bei verschiedenen Zuss. verglichen, wobei Chlf. als Lösungsm. verwendet wurde. Es zeigte sich, daß ein Molekül $TiCl_4$ mit einem Molekül C_6H_5OH reagiert. Die bei der Rk. gebildete Substanz $TiCl_3OC_6H_5$ war dunkelrot u. zers. sich an feuchter Luft unter HCl-Entw. Die Rk. kann als Grundlage für die colorimetr. Best. von $TiCl_4$, als auch von C_6H_5OH benutzt werden. (Z. anorg. allg. Chem. **225**. 321—26. 28/12. 1935. Moskau.) NAKAMURA.

E. A. Ostroumow, *Zur Frage der Zusammensetzung von Titannitrid.* Zur Best. der Zus. von Ti-Nitriden wird folgende Analysenmethode angewandt: der Gesamtgeh. an Ti wird nach der Zerlegung der Nitride mit $K_2SO_4 + H_2SO_4$ nach der Methode von NAKAZONO-SOMEY durch Red. mit Zn-Amalgam u. Titration mit $KMnO_4$ bestimmt; das an N gebundene Ti wurde durch Erhitzen der Probe im Cl_2-Strom bis 280° abgetrieben u. das zurückgebliebene an O_2 gebundene Ti nach dem Aufschluß mit K_2SO_4 u. H_2SO_4 nach SOMEY bestimmt; die N-Best. wurde nach KJELDAHL durchgeführt. Aus den erhaltenen Zahlen kann dann die summarische Formel für das Nitrid bzw. Summe der Nitride berechnet werden. Zwei verschiedene Proben wurden nach diesen Analysenverf. untersucht u. ergaben in einem Falle gute Übereinstimmung mit der Formel Ti_2N_6 (gefunden 25,58% N im Nitrid), im anderen Falle (gefunden 18,0% N_2 im Nitrid) kann mit schlechter Übereinstimmung mit der Theorie auf das Nitrid Ti_2N (wohl wegen Verunreinigung mit höheren Nitriden) geschlossen werden. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 506—08. 1935.) v. FÜNER.

b) Organische Verbindungen.

Hoke S. Miller, *Eine Ammoniakverlustquelle bei der Kjeldahldestillation.* Während der allerersten Minuten der NH_3-Dest. ist der NH_3 so sehr mit Luft verdünnt, daß er der Absorption durch die vorgelegte H_2SO_4 entgeht. Der durchschnittliche Verlust an NH_3 ergab sich aus 47 Verss. des Vf. zu 1,26%. Durch Verwendung eines mit kleinen, 0,08 mm-Löchern versehenen Einleitungsrohres wird die Oberfläche der Gasblasen so vergrößert, daß der durchschnittliche NH_3-Verlust auf 0,06% herabsinkt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**. 50—51. 15/1. 1936. New York, Columbia Univ.) ECKSTEIN.

Miroslav W. Tamele und **Lloyd B. Ryland**, *Potentiometrische Bestimmung der Mercaptane.* Die Best. wird in stark alkoh. 0,1-n. Na-Acetatlsg. mit isopropylalkoh. 0,01-n. $AgNO_3$-Lsg. potentiometr. ausgeführt. Die Probe befindet sich in einer Ag-

Halbzelle, als Bezugselektrode dient eine Hg-Halbzelle, als Indicatorelektrode ein polierter Ag-Draht von etwa 2 mm Dicke. Die Best. kann in gefärbten Lsgg. ausgeführt werden. H_2S sowie freier S stören. Da die Löslichkeit des Ag-Mercaptids etwa ebenso gering ist wie die des AgJ, so stören die üblichen in Petroleumprodd. enthaltenen Verunreinigungen nicht. Ebenso sind Peroxyde ohne Einfluß. Die Konzz. der in A. l. Mercaptane beeinflussen die Ergebnisse der Titration ebenfalls nicht. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**. 16—19. 15/1. 1936. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) ECKSTEIN.

Douglas V. N. Hardy, *Identifizierung von Säuren und Estern.* Zum Nachweis der Säurekomponente eines Esters wird die Umsetzung des letzteren mit Anilinomagnesiumbromid bzw. den substituierten aromat. Aminmagnesiumbromiden nach

$$2\,R\cdot NH\cdot MgX + R''\cdot CO\cdot OR''' \rightarrow$$
$$R''\cdot C(OMgX)\cdot(NHR)_2 \xrightarrow{H_2O} R''\cdot CO\cdot NHR + R\cdot NH_2 + HO\cdot MgX$$

zu Aniliden (substituierten Aniliden) empfohlen. (J. chem. Soc. London **1936**. 398. März. Teddington.) G. P. WOLF.

Ladislav Klinc, *Die Bestimmung der Buttersäure in handelsüblichen Essigsäuren.* (Vgl. C. **1935**. II. 1795.) Weitere Unterss. nach dem früher angegebenen Verf. zeigten, daß synthet. hergestellte Essigsäuren keine Buttersäure enthalten. Von den untersuchten reinen Säuren aus Holzessig enthielt nur die aus Jugoslawien stammende etwa 270 mg Buttersäure in 100 g Essigsäure. Im Vorlauf u. vor allem im Nachlauf ist immer Buttersäure vorhanden (bis zu 12%!). Ebenso enthalten alle durch Gärung hergestellten Essigsäuren Buttersäure. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl.[3] **18**. 6—9. 15/1. 1936. Paris, Inst. National Agronomique.) ECKSTEIN.

J. A. Schtscherbakowa, *Quantitative Analyse von technischen Xanthogenaten.* Vf. beschreibt nach der krit. Betrachtung der bestehenden Methoden der Xanthogenatbest. eine neue jodometr. Methode der Best. von Xanthogenaten, welche darin besteht, daß die Xanthogenate in W. gel. werden, die mitgel. Carbonate u. Sulfite mit $BaCl_2$ gefällt werden u. die klare auf bestimmtes Vol. aufgefüllte Lsg. in folgender Weise analysiert wird: in der einen Probe wird das Xanthogenat zusammen mit den Verunreinigungen jodometr. titriert; in der anderen Probe das Xanthogenat zuerst mit HCl zerstört u. darauf die Verunreinigungen mit J titriert. Bei Anwesenheit von Thiocarbonaten u. Sulfiden wird die Zers. so durchgeführt, daß das entwickelte H_2S-Gas in Lauge aufgefangen wird u. mit den anderen Verunreinigungen jodometr. bestimmt wird. Einzelheiten im Original. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **4**. 1053—61. 1935.) v. FÜNER.

Hamilton P. Cady, Lawrence, Kans., V. St. A., *Gravimetrische Bestimmung des Molekulargewichts, des spezifischen Gewichts oder der Dichte von Gasen und Dämpfen.* Ein Hohlkörper, z. B. aus Glas, ist mittels eines dünnen Drahtes an einem Waagebalken aufgehängt u. taucht in ein geschlossenes Gefäß, durch das die zu untersuchenden Gase oder Dämpfe hindurchgeleitet werden. Die Waage ist ausbalanciert worden, während ein Gas von bekanntem spezif. Gewicht, z. B. Luft, O_2 oder CO_2, durch die geschlossene Kammer hindurchgeleitet wurde. Beim Hindurchleiten des zu untersuchenden Gases wird der Hohlkörper u. somit auch der Waagebalken gehoben oder gesenkt, was graph. aufgezeichnet wird, u. wodurch die D. abgelesen werden kann. — Zeichnung. (A. P. **2 023 164** vom 20/4. 1934, ausg. 3/12. 1935.) M. F. MÜLLER.

Literaturnachweis mikrochemischer Arbeiten, Ref. **H. K. Alber, A. Wasitzky** u. a. Erscheinungen d. J. 1935. Teil I. Nebst Nachträgen (1933/34). Wien u. Leipzig: E. Haim & Co. 1936. (101 S.) 8°.

H. Angewandte Chemie.

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

J. Davidson Pratt, *Schutz gegen giftige Gase.* Vf. behandelt im Zusammenhange Maßnahmen zur Vermeidung des Eintritts von Giftgasen in die Atemluft, ihre Entfernung durch Ventilation, Schutzvorr., Gefahren bei neuen Verff., Nachweis der Giftgase, höchstzulässige Konzz. u. Standardprüfungsmethoden. (Chem. Age **34**. 169—70. 22/2. 1936.) GROSZFELD.

Ed. Smolczyk, *Staub.* Überblick über Entstehung, natürlichen Staubschutz u. die Bedeutung von Schutzmaßnahmen gegen Gesundheitsschädigungen durch Gewerbestaub. (Gasmaske **8.** 16—19. Jan./Febr. 1936. Berlin.) MANZ.

Theodore Hatch und **Charles B. Moke**, *Die mineralogische Zusammensetzung des in der Luft von Gießereien verteilten Staubes.* Die Zus. des Staubes in Gießereien ist infolge der sichtenden Wrkg. der Luft u. des schnelleren Absetzens gröberer Körnchen stark von der Teilchengröße abhängig u. zweckmäßig an Proben zu bestimmen, die in Atmungshöhe mittels Ventilator u. Papierfilterbeutel entnommen werden. Der Anteil der organ. u. der in HCl l. Stoffe steigt mit fallender Teilchengröße; der Geh. an Ton u. anderen Silicaten wechselt ohne Zusammenhang mit der Teilchengröße. Der Quarzanteil fällt in der Fraktion unter 2 μ-Teilchengröße auf $^1/_5$—$^1/_{25}$ des Wertes in der Fraktion über 10 μ. Der beim Hantieren des Sandes sich ergebende Staub enthält in der 2 μ-Fraktion einen größeren Anteil freien Quarzes. (J. of ind. Hyg. **18.** 91—97. Febr. 1936. Boston, Massachusetts, Harvard School of Public Health.) MANZ.

Haakon Natvig, *Verursachen häufige Zinkfieberanfälle chronische Folgezustände?* (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **7.** 95—108. 19/3. 1936. Oslo, Hygien. Inst. d. Univ.) PFLÜCKE.

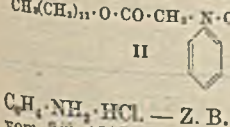
A. Pleschtizer, *Einfluß des Magnesiastaubes auf den Organismus der Arbeiter.* (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **7.** 8—22. 19/3. 1936. Kasan, Inst. f. Berufshyg. u. Gesundh.-Pflege d. Tartar. Rep. u. Klin. d. Berufskrankh. d. Staatl. Inst. f. ärztl. Fortbildung.) PFLÜCKE.

W. Alwens, E. E. Bauke und **W. Jonas**, *Auffallende Häufung von Bronchialkrebs bei Arbeitern der chemischen Industrie.* (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **7.** 69—84. 19/3. 1936. Frankfurt a. M.-Sachsenhausen, Inn. Abt. Städt. Krankenhaus.) PFLÜCKE.

May Annetts und **John D. Leitch**, *Die Einwirkung verschiedener physikalischer Faktoren auf die Auszählung von Kieselsäurestaubsuspensionen in Wasser.* Die Auszählung erfolgt zweckmäßig mit LEITZ-Dunkelfeldkondenser bei 0,1 mm Fl.-Schicht durch diese ganze Schichthöhe, sogleich nach dem Einfüllen der Probe u. spätestens 6 Stdn. nach Probenahme. (J. of ind. Hyg. **18.** 98—105. Febr. 1936. Toronto, Canada, Ontario Dep. of Health, Univ.) MANZ.

General Motors Corp., Del., übert. von: **Francis R. Bichowsky**, Washington, V. St. A., *Feuerlöschmittel*, bestehend aus einem *halogenierten fluorhaltigen aliphat. KW-stoff*, wie CH_2ClF, $CHCl_2F$, $CHClF_2$, CCl_2F_2, sowie die entsprechenden halogenierten Äthane, z. B. $CClF_2 \cdot CClF_2$ u. a., außerdem aus einem beim Erhitzen CO_2 abgebenden Stoff, z. B. $NaHCO_3$. Eine Zeichnung erläutert die Unterbringung der Mittel in dem Feuerlöscher. (**A. P. 2 021 981** vom 23/6. 1930, ausg. 26/11. 1935.) M. F. MÜLLER.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Deutschland, *Schaumfeuerlöschmittel*, bestehend aus den wss. Salzlsgg. von höhermolekularen organ. Basen der allgemeinen Formel $(RX \cdot COR'NY) \cdot G$, worin R = höhermolekularer aliphat. oder cycloaliphat. Rest, R' = aliphat, aromat. oder aliphat.-aromat. Rest, X = Heteroatom, z. B. O oder N, ferner NY = Radikal, das mit der $RO \cdot CO \cdot R'$-Gruppe ein Kation einer organ. Stickstoffbase bildet, G = Anion. NY kann z. B. ein NH_3-Radikal sein, oder sich von einem primären, sekundären oder tertiären Amin ableiten, das organ. substituiert sein kann. NY kann auch eine heterocycl. Base, z. B. *Pyridin* oder *N-Methylpiperidin*, darstellen. G ist z. B. ein organ. oder anorgan. Säurerest, z. B. Halogen oder ein Salpeter-, Essig- oder Milchsäurerest. Verbb. der bezeichneten Art sind z. B.: (*Tetradecyloxy*)-*carbomethyltriäthylammoniumchlorid* (I), $CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N \cdot (C_2H_5)_3 \cdot Cl$, (*Dodecylamino*)-*carbomethylammoniumlactat*, $CH_3(CH_2)_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HOCO \cdot CHOH \cdot CH_3$, (*Dodecyloxy*)-*carbomethylpyridiniumchlorid* (II) u. das *Chlorhydrat* des *Anthranilsäuredodecylesters* (III), $CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl$. — Z. B. werden 0,6 (Teile) I oder 1,2 III in 100 W. gel. (**F. P. 790 831** vom 3/6. 1935, ausg. 28/11. 1935. D. Prior. 6/7. 1934.) M. F. MÜLLER.



II

III. Elektrotechnik.

W. B. Pietenpol und **K. S. Keller**, *Die Gasabgabe der Bleiplatten von Akkumulatorenbatterien bei der Ladung und Entladung.* An verschiedenen Akkumulatoren wurden die sich beim Laden u. Entladen entwickelnden Gase analyt. bestimmt. Ganz

allgemein überwiegt die Gasabgabe beim Laden, sie beträgt 97% der gesamt abgegebenen Gasmenge. Das beim Entladen abgegebene Gas besteht in der Hauptsache aus H_2, das beim Laden aus H_2, O_2 u. kleinen Mengen Säure- u. Wasserdampf. Erhöhung der Ladestromstärke bedingt Zunahme des H_2- u. Abnahme des O_2-Anteils. Ferner ist ganz allgemein beim Laden u. Entladen die Gasabgabe an den negativen Platten größer als an den positiven. (Physics 7. 43—49. Febr. 1936. Univ. von Colorado, Department of Physics.) GOTTFRIED.

Co. Générale des Piles Wonder, Frankreich, *Element*. Bei Elementen mit Zn-Anode, einem Gemisch aus MnO_2 u. Kohle als Kathode u. Salmiak als Elektrolyten sinkt die EK. im Betrieb durch Bldg. von ZnO u. Mn_2O_3. Dies wird verhindert durch Verwendung einer wss. Lsg. von Ätzkali oder Ätznatron als Elektrolyt. Dieses Alkali verbindet sich mit dem ZnO u. bildet ein K- oder Na-Zinkat, das im Elektrolyten l. ist. Die Oberfläche der Anode bleibt so sauber. (**F. P. 793 617** vom 2/11. 1934, ausg. 28/1. 1936.) ROEDER.

Accumulatorenfabrik A.-G., Berlin, *Galvanisches Element, insbesondere Elektrizitätssammler*. Die Beseitigung der beim Betrieb oder während des Nichtgebrauchs des Elements entstehenden Gase erfolgt mittels chem. akt., innerhalb des Elementgefäßes angebrachter Körper, von denen ein Teil, der z. B. aus NiO besteht, oxydierende, der Rest, der z. B. aus Cd bestehen kann, reduzierende Wrkg. ausübt u. die die Gase auf chem. Wege, ohne Mitwrkg. der Ionen des Elektrolyten absorbieren. Die bei der Rk. der akt. Körper mit den Gasen entstehenden Verbb. sollen sich durch Elektrolyse in die Ausgangsstoffe zurück überführen lassen. Die akt. Körper können zur Aktivierung der Gase dienliche, feinverteilte Katalysatoren, z. B. insbesondere Metalle der Pt-Gruppe enthalten, die zweckmäßig in Form von Lsgg. zugeführt werden. Die akt. Körper können z. B. aus den MM. der Sammlerplatten bestehen; sie können elektrodenförmig gebildet u. mit Stromzuführungen versehen sein, Hilfselektroden bilden oder mit den Hauptelektroden verbunden sein. Sofern sie Katalysatoren enthalten, stehen sie sowohl mit dem Gasraum als mit den Elektrolyten in Berührung. Die in den Gasraum hineinragenden Teile der Elementplatten können zu Absorptionskörpern umgebildet sein. Die akt. Körper können aus gelochten Metallbehältern mit eingepreßten mit Pt oder Pd überzogenen akt. MM. bestehen. (**Ung. P. 113 661** vom 29/10. 1934, ausg. 15/1. 1936. D. Prior. 18/11. 1933.) MAAS.

Co. des Lampes, Frankreich, bzw. **British Thomson-Houston Co. Ltd.**, London, *Schutz von Metalldampflampen gegen Alkalimetalle*, insbesondere bei Na-Lampen. Gewöhnliches Glas u. viele Spezialgläser werden von h. Metalldämpfen angegriffen. Die Innenfläche des Glases erhält nach der Erfindung als Schutz einen dünnen Glasüberzug mit B_2O_3 als Grundbestandteil. Beispiele für die Zus. des Schutzüberzuges in %:

B_2O_3	Al_2O_3	BaO	Na_2O	K_2O	F	P_2O_5
35,0	—	50,0	15,0	—	—	—
73,0	4,7	—	8,7	2,8	10,7	—
79,3	2,3	—	13,0	—	5,4	—
80,0	4,0	4,0	8,0	—	—	4,0
81,0	7,0	4,0	4,0	4,0	—	—
82,0	7,0	4,0	7,0	—	—	—
82,0	11,0	—	7,0	—	—	—
87,0	—	10,0	3,0	—	—	—
88,1	2,3	—	4,3	—	5,3	—

B_2O_3	Al_2O_3	BaO	SrO	Na_2O	K_2O	SiO_2
70	7	3	3	4	8	5
70	5	10	—	—	10	5
77	7	3	—	10	—	3

Es wird z. B. eine Lsg. aus den Bestandteilen des Schutzüberzuges in die Glashülle eingebracht, die Hülle damit benetzt, getrocknet u. erhitzt, bis sich ein dünner durchsichtiger Film gebildet hat. (**F. P. 793 803** vom 14/8. 1935, ausg. 1/2. 1936. **E. P. 441 603** vom 21/8. 1935, ausg. 20/2. 1936. Beide A. Prior. 23/8. 1934.) ROEDER.

General Electric Co., New York, übert. von: **Kurt Wiegand**, Berlin, bzw. **General Electric Co. Ltd.**, London, übert. von: **Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H.**, Berlin, *Leuchtröhre.* Die Glashülle ist innen mit einer Schicht phosphorescierenden Stoffs bedeckt, wie ZnS, Ca-Wolframat, Mg-Molybdat, Zn-Cd-Sulfid, Cd-Wolframat oder Zn-Silicat; außerdem enthält sie etwas Hg. Es sind drei Elektroden eingeschmolzen, zwei an den Enden, eine in der Mitte der Röhre. Die mittlere ist eine Glühelektrode, die beiden anderen sind k., oder umgekehrt. (**A. P. 2030805** vom 25/3. 1935, ausg. 11/2. 1936. **E. P. 442400** vom 15/3. 1935, ausg. 5/9. 1936. Beide D. Prior. 28/3. 1934.) Roeder.

Stella-Lux, Soc. An., Frankreich, *Beleuchtung durch Luminescenz.* Die Innenwand der Glashülle der Lampe wird mit einer Lsg. von $ZnCl_2$ befeuchtet, die Hülle evakuiert u. mit einem Edelgas unter einem Druck von unter 1 mm gefüllt. Die Lampe wird einpolig an eine hochfrequente Hochspannung angeschlossen, z. B. an einem über die Straße gespannten stromführenden Draht aufgehängt. (**F. P. 793380** vom 29/10. 1934, ausg. 23/1. 1936.) Roeder.

IV. Wasser. Abwasser.

Ph. Ritter, *Neuzeitliche Wassergewinnung aus der Luft.* Der durch k. Nachtluft oder künstlich gekühlte Innenraum einer Nd.-M. (Kaltluftspeicher) wirkt auf die Feuchtigkeit der am Tage in den Außenraum eindringenden Luft kondensierend; nach einem anderen Verf. wird das durch hygroskop. Stoffe (lotrecht zur Faser geschnittenes Holz usw.) während der Nacht aufgenommene W. tagsüber in einem geschlossenen Raum durch Sonnenwärme verdunstet u. durch vorüberstreichende Luft an eine kühlere Stelle zur Niederschlagung abgeführt. (Gesundheitsing. **59**. 70—71. 1/2. 1936. Berlin.) Manz.

Lewis V. Carpenter, *Fortschritt in Wasserversorgung und Reinigung im Jahre 1935.* (Water Works Sewerage **83**. 1—8. Jan. 1936. New York, Univ.) Manz.

A. H. Waddington, *Die Reinigung von Trinkwasser.* Überblick über Entw. u. Stand der Aufbereitung von Oberflächenwasser für Trinkzwecke. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**. 65—67. 24/1. 1936.) Manz.

Aug. F. Meyer, *Können Talsperren bei der Trinkwasserversorgung gesundheitsgefährlich werden?* Überblick über Maßnahmen zur Reinhaltung des Talsperrenwassers durch Vorbereitung u. Beaufsichtigung der Staubecken, Anlegung von Schutzzonen, Behandlung des zufließenden W. usw. (Chemiker-Ztg. **60**. 165—68. 22/2. 1936. Charlottenburg.) Manz.

H. Brintzinger, H. Schlegel und **W. Bubam**, *Die Bedeutung von Talsperren für die Flußwasserverbesserung.* Hinter der Bleilochsperre wird eine etwa 60%ig. Verminderung des $KMnO_4$-Verbrauches gegenüber dem Zufluß, bei niedrigem O-Geh. des aus tiefen Schichten abfließenden Unterwassers u. bei niedriger O-Zehrung beobachtet; infolge der starken Verunreinigung des zufließenden W. ist aber die Gefahr der Verschlammung des Stausees u. der Ausbreitung der Zone fauliger Gärung gegeben, da der Stausee eine kleine relative Oberfläche aufweist. (Chemiker-Ztg. **60**. 207—09. 7/3. 1936. Jena, Univ.) Manz.

R. L. Rankin, *Reinigung von Schwimmbeckenwasser.* Überblick über die bekannten Verff. der Entkeimung mit Cl, UV-Bestrahlung u. Ozon; die Ozonisierung des Beckenwassers ist durch apparative Neuerungen erheblich verbessert worden. (Munic. Engng. sanit. Rec. munic. Motor **97**. 210—11. 20/2. 1936. Woolwich.) Manz.

G. Ewart Morgans, *Die Reinigung von Schwimmbeckenwasser durch Ozon.* Hinweis auf die Ozonapp. nach Otto; durch Behandlung mit Alaun u. Filterung soll der Geh. an organ. Stoffen vor der Ozonisierung auf 2 mg/l O-Verbrauch gebracht werden. (Baths, Bath Engng. **3**. 7—10. Jan. 1936.) Manz.

E. Copeland Snelgrove, *Umwälzsysteme, Vorreinigung und die Verwendung von Ozon für die Reinigung von Schwimmbeckenwasser.* Der Ozonverbrauch steht im Verhältnis zu der Menge der zu beseitigenden organ. Substanz; durch Einführung des gereinigten W. am tiefen Ende u. Abnahme des W. am Nichtschwimmerbecken wird eine bessere Verteilung erzielt u. die Vermischung des stärker verunreinigten W. aus dem Nichtschwimmerbecken mit dem W. im Schwimmerbecken vermieden. (Baths, Bath Engng. **3**. 25—26. Febr. 1936.) Manz.

—, *Apparatur für Wasserreinigung. Handhabung von Chemikalien.* Überblick über die für Wasserreinigungszwecke verwendeten Chemikalien, deren Eigg., zweckmäßige

Lagerung u. Aufbewahrung, prakt. bewährte App. zum Auflösen, Mischen u. Dosieren in trockener u. fl. Form. (Publ. Works **66**. Nr. 12. 24—26. **67**. Nr. 1. 26—29. Nr. 2. 20—22. Febr. 1936.) Manz.

Chris F. Bingham, *Praktische Hinweise auf die Handhabung von Chlor.* Wiedergabe von Betriebserfahrungen hinsichtlich Material für Leitungen, Vermeidung von Störungen usw. (Water Works Sewerage **83**. 37—41. Febr. 1936. Richmond, Va.) Manz.

Rolf Sommer, *Die elektrochemischen Wasserreinigungsverfahren.* Beschreibung der Wasserentsalzung in Dreizellenapparaten. (Österr. Chemiker-Ztg. [N. F.] **39**. 36—39. 1/3. 1936. Wien.) Manz.

M. J. Shoemaker, *Katalytische Wasserenteisenung.* Hinweis auf die Verwendung eines körnigen synthet. Zeolithes mit akt. Oberfläche für Enteisenung von lufthaltigem W. (Paper Trade J. **102**. Nr. 2. 31—33. 9/1. 1936. Madison, Wisconsin.) Manz.

Carl Leipold, *Herstellung und Behandlung von Aluminiumsulfatlösung vor dem Zusatz zum Wasser.* Kleinverss. über die zweckmäßige Art der Auflsg. für Naß- u. Trockendosierung hinsichtlich Temp. des W. zur Erzielung gleichmäßiger Lsgg. usw.; das bei gemahlenem Alaun zweckmäßige starke Rühren hat auf die spätere Flockung keinen Einfluß. (J. Amer. Water Works Ass. **28**. 74—96. Jan. 1936. Winnetka, Illinois.) Manz.

K. Schilling, *Reinigung und Erhaltung einer Warmwasserleitung.* Die in einem Warmwasserleitungsnetz nach Umstellung auf geschlossene Druckanlage u. Reinigung mit HCl auftretenden starken Rosttrübungen wurden durch je 24-std. Behandlung mit h. 10%ig. Soda- u. mit Wasserglaslsg. mit nachfolgendem Ausspülen mit W. (Bldg. einer Schutzschicht) behoben. Verzinkte Leitungen sollen mit sauren Chemikalien nicht ohne schützende Zusätze für Fe u. Zn u. nicht ohne neutralisierende Nachbehandlung zur Erzeugung einer Schutzschicht behandelt werden. (Gesundheitsing. **59**. 50—51. 25/1. 1936. Frankfurt [Main]) Manz.

Hans Liebmann, *Auftreten, Verhalten und Bedeutung der Protozoen bei der Selbstreinigung stehenden Abwassers.* Die Selbstreinigung stehenden Abwassers geht in flacher W.-Schicht bedeutend schneller vor sich als bei hoher W.-Säule. Als aerob bekannte Ciliaten vermögen in O-freiem W. mit bis zu 18 mg/Liter H_2S einige Tage zu leben, bei höherem H_2S-Geh. geben die Ciliaten nach längstens 24 Stdn. zugrunde. Bei Colpidium colpoda wird in O-freiem W. in Ggw. von H_2S eine fakultative Symbiose mit grünen S-Bakterien (Chlorobakterien) festgestellt, die ein Leben des Infusors im H_2S-haltigen W. ermöglicht. Durch $^1/_2$-std. Erhitzen auf 56° kann Abwasser beliebig lange protozoensteril erhalten werden, es fault nach anfänglicher Erholungspause ohne Auftreten von Protozoen n. durch; die Protozoen sind an der Selbstreinigung stehenden Abwassers nicht beteiligt, der Abbau der organ. Substanz beruht auf rein bakterieller Tätigkeit. Der Geh. der Luft an Protozoencysten ist gering. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **118**. 29—63. 10/3. 1936. Leipzig, Univ.) Manz.

Charles Gilman Hyde, *Neue Richtungen in Entwässerung und Abwasserreinigung.* Überblick über die Entw. der Abwasserreinigung im vergangenen Jahre unter besonderer Berücksichtigung apparativer Neuerungen (Mitverarbeitung von Müll, Zerkleinerung u. Ausfaulung von Absiebgut, Eindicken von Schlamm, Behebung von Geruchsbelästigung bei Eintrocknen u. Verbrennen von Schlamm). (Munic. Sanitat. **7**. 44—51. 58. Febr. 1936.) Manz.

Karl Imhoff, *Die Abwasserreinigung im Auslande.* Überblick über die Besonderheiten der Abwasserreinigungstechnik in England u. Amerika. (Gesundheitsing. **59**. 195—96. 4/4. 1936. Essen.) Manz.

A. E. Berry, *Praxis der Abwasserbeseitigung in Canada.* Übersicht über Betriebserfahrungen hinsichtlich Störung der Belebtschlammwrkg. durch Anfaulen, Aufblähen u. die Maßnahmen zur Behebung; mit Rücksicht auf die in der k. Jahreszeit verminderte biol. Aktivität in den Vorflutern können in den Wintermonaten an den Reinigungseffekt geringere Anforderungen gestellt werden. (Sewage Works J. **8**. 110 bis 116. Jan. 1936. Toronto, Dept. of Health.) Manz.

Willem Rudolfs und **Lloyd R. Setter**, *Verwendung von „Cloroben" bei der Abwasserreinigung.* Durch Zusatz von „Cloroben" (hauptsächlich o-Dichlorbenzol) kann Geruchsbelästigung vermieden werden; Zusatz von 13 mg/Liter verhindert das Anfaulen auf 25 Tage, von 1% bezogen auf Trockensubstanz auf 3 Tage. Mengen vom $^1/_3$—2-fachen des Cl-Bedarfs verhindern H_2S-Bldg. wirksamer als partielle Chlorung, wenn der Zusatz vor dem Anfaulen unter guter Durchmischung erfolgt. Größere Mengen verzögern u. verhindern aeroben u. anaeroben Abbau, ohne die Absetzfähigkeit.

des Belebtschlamms zu beeinträchtigen. (Sewage Works J. **8**. 38—56. Jan. 1936. New Brunswick, N. J. Water and Sewage Research.) MANZ.

W. A. Larsen, *Aufblähen von Belebtschlamm.* Unter n. Bedingungen stellt die Belebtschlammreinigung einen Kreislauf unter gleichzeitiger Entw. von Bakterien u. Protozoen dar; das Aufblähen des Belebtschlamms ist zumeist durch eine Störung des Gleichgewichts zwischen Bakterien u. Protozoen bedingt. Zeitweilige Anpassung der Rücklaufschlammenge u. Vorbehandlung des Rücklaufschlamms beeinflussen das Verhältnis von Bakterien zu Protozoen u. verhindern Bläherscheinungen. (Munic. Sanitat. **7**. 52—54. 64. Febr. 1936.) MANZ.

Georg Böttcher, *Erfahrungen mit der Wiederbelüftung des Belebtschlammes auf dem Großklärwerk Berlin-Stahnsdorf.* Bei der Wiederbelebung des Rücklaufschlammes in besonderen Belebungsbecken wurde eine Abnahme des O-Geh. festgestellt; nach Ausschaltung der Wiederbelebungsbecken arbeitete die Anlage trotz höherer Belastung u. geringerer Luftmenge besser, es entfielen die Schwierigkeiten der Einarbeitung, es zeigte sich kein Aufblähen des Schlammes mehr. (Gesundheitsing. **59**. 67—70. 1/2. 1936. Berlin, Stadtentwässerung.) MANZ.

Lewis H. Kessler, *Das „Odeeometer" und seine Verwendung bei der Überwachung von Belebtschlammanlagen.* Beschreibung eines App. zur schnellen Best. der Sauerstoffzehrung (vgl. KESSLER u. NICHOLS, C. **1936**. I. 1076) u. Anweisung für die Verwendung bei der Betriebsführung. (Water Works Sewerage **83**. 13—19. Jan. 1936. Madison, Univ. of Wisconsin.) MANZ.

Don E. Bloodgood, *Ausfaulung von Müll mit Abwasserschlamm.* Mit Zumischung von Müll zu Klärschlamm u. Belebtschlamm, entsprechend $^1/_3$ der flüchtigen Substanz, wurde in 9 Tagen bei 29,4° eine Faulgasmenge von 562 ccm mit 32,7% CO_2 je g organ. Substanz erhalten. Die sich an der Oberfläche sammelnden Stoffe müssen in die Fl. getaucht werden. (Sewage Works J. **8**. 3—12. Jan. 1936. Indianapolis.) MANZ.

F. H. Whitley jr., *Versuche über Ausfaulung von Müll mit Abwasserschlamm.* Verss. in kleinerem Maßstab sind mit Rücksicht auf die wechselnde Beschaffenheit des Mülls wertlos. (Sewage Works J. **8**. 13—15. Jan. 1936. Univ. of Illinois.) MANZ.

Harold E. Babbitt, *Die Beschickung von Faulbecken mit zerkleinertem Müll.* Zeitweilige Beschickung eines IMHOFF-Beckens mit größeren Mengen zerkleinerten Mülls führte zu raschem Umschlagen in saure Gärung; ständige Einführung eines mit W. verd. Müllbreies ergab trüberen u. stärker fäulnisfähigen Ablauf. Als brauchbar erwies sich die Einführung des Mülls in zweistöckige Becken unter ständiger Umwälzung. (Sewage Works J. **8**. 16—21. Jan. 1936. Urbana, Ill., Univ.) MANZ.

Bruno J. Hartman, *Verwendung von Schlammfaulgas.* Das aus beheizten Faulräumen gewonnene Gas wird unter Zwischenschaltung eines Druckbehälters zum Ausgleich für Beheizung u. zum Betrieb der Schlammverbrennung verwendet. (Amer. City **51**. Nr. 2. 51—52. Febr. 1936. Sheboygan, Wis.) MANZ.

K. Heller, G. Kuhla und **F. Machek**, *Methode zur Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwässern.* Durch extraktive Anreicherung mit Dithizon u. CCl_4 nach FISCHER oder durch Ausschütteln von Pyridin-Rhodansalzen mit CCl_4 u. polarograph. Unters. des Auszuges lassen sich Cu, Bi, Pb, Cd, Zn, Ni u. Co bis zu Mengen von 10 γ neben großen Mengen an Begleitstoffen quantitativ bestimmen. (Mikrochemie **18** (N. F. 12). 193—222. 1935. Prag, Univ.) MANZ.

L. Goldenberg, *Stufenphotometrische Bestimmung des freien Chlors im gechlorten Wasser.* Man versetzt 100 ccm W. mit 5 ccm o-Tolidinreagens, darauf mit 2 ccm H_2SO_4 1:4, mischt, füllt auf 110 ccm auf u. photometriert mit Filter S 43 bei 30 bzw. 50 mm Schichtdicke, wobei 0,0259 mg/Liter Cl erkennbar sind. Das Maximum der Färbung wird nach einigen Minuten erreicht u. bleibt etwa 20 Min. bestehen. Die Störung durch $Fe^{\cdots}$-Salze wird durch den sofortigen Zusatz der H_2SO_4 nach dem o-Tolidinreagens verhindert. Die Ggw. von Nitrit ist an der bei der Belichtung eintretenden Verstärkung der Färbung erkennbar. Manganisalze werden vorher durch Zusatz von 2—3 Tropfen 6-n. H_2SO_4 u. 1 ccm 1%ig. H_2SO_4-Lsg. reduziert. (Mikrochemie **18** (N. F. 12). 235—49. 1935. Prag, Univ.) MANZ.

R. Baril, *Stufenphotometrische Bestimmung des Mangans im Trink- und Nutzwasser.* Ausführungsvorschrift in Anlehnung an das Verf. von SCHMIDT mit Dimethylparaphenylendiaminsulfat; um Störung durch Fe zu vermeiden, wird dieses vorher oxydiert u. durch Zusatz von Citratlsg. in die komplexe Citratverb. überführt. (Mikrochemie **18** (N. F. 12). 250—55. 1935. Prag, Univ.) MANZ.

Theodor Ernst und **Hans Hörmann**, *Bestimmung von Vanadium, Nickel und Molybdän im Meerwasser.* Als geeignete Trägersubstanz für V, Ni u. Mo erwies sich aus $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ mehrfach mit NH_3 umgefälltes $Fe(OH)_3$. 1 l Meerwasser wurde durch Cellafilter filtriert, 10 Min. gekocht, mit CO_2-freiem NH_3 gefällt, filtriert, mit h. W. gewaschen u. geglüht. Zur Ni-Anreicherung wurden 3 l Meerwasser (filtriert durch S. u. S. Nr. 589) mit HCl u. Eg. angesäuert, h. mit H_2S behandelt u. ammoniakal. gemacht. Weitere Einzelheiten der Anreicherungsverff. im Original. Die Proben wurden mit 10, bei der Ni-Best. mit 5 mg Fe versetzt u. die Rückstände zwischen reinsten Spektralkohleelektroden aufgetragen. Der Lichtbogen wurde während der ersten 40 Sek. mit 5—6 Amp., dann mit 8—9 Amp. gebrannt. Mit Hilfe der bekanntesten Linien, die einzeln aufgeführt werden, konnte im Meerwasser etwa 0,5 γ V_2O_3, 0,1 γ NiO u. 1 γ MoO_3 im Liter festgestellt werden. Im W. von Helgoland wurden geringe jahreszeitliche Schwankungen im V- u. Mo-Geh. nachgewiesen. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. IV. [N. F.] **1.** 205—08. 1936. Göttingen, Mineralog.-petrograph. Inst.) Eckstein.

Jahresbericht der Preuß. Landesanstalt für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem, erstattet von **Hans Lehmann.** Für d. Zeit vom 1. April 1934 bis 31. März 1935. Berlin: R. Schoetz 1936. (24 S.) gr. 8°. = Veröffentlichungen aus d. Gebiete d. Medizinalverwaltg. Bd. 46, H. 2. M. 1.20.

V. Anorganische Industrie.

S. S. Makarow und **D. R. Jenikejew**, *Zur Frage der Entwässerung von Glaubersalz durch Salzsolen.* Unters. der Vorgänge der *Mirabilit-* u. *Tenardit*-Abscheidung der Morymschanseen u. der Mirabilitentwässerung. Die Glaubersalzablagerungen sind das Resultat ihrer Abscheidungen aus konz. Lsgg. bei Sinken der Temp. Je nach den Temp.- u. atmosphär. Verhältnissen werden die Neuablagerungen des Glaubersalzes wieder voll oder partiell gel. Bei Verminderung der Lsg.-Oberfläche wird der Lsg.-Vorgang am meisten verzögert. Die verschlammte (durch Algen, bas. Mg- u. Ca-Carbonate usw.) Oberfläche der verdichteten Ablagerung erleidet infolge geringerer Wärmeleitfähigkeit usw. eine Überhitzung, so daß die Konz. der Sole an der Grenze mit der Schicht zunimmt u. sich die Schicht mit einer feinen Tenarditkruste bedeckt. Diese erzeugt noch günstigere Bedingungen für die Absorption der Sonnenwärme. Die Temp.-Differenz der Sole an der Oberfläche u. unter der Tenarditkruste innerhalb der krystallin. Mirabilitmasse erzeugt günstige Bedingungen für die Umkrystallisierung des Mirabilits, analog seiner Schmelze in Salzsolen. Der Vorgang der Tenarditbldg. ist stets verknüpft mit vorausgehender Ausscheidung von Glaubersalz bei Temp.-Schwankungen der Sole. Bei dem isotherm. oder reinen Verdampfungsprozeß (ohne Sinken der Temp.) findet keine unmittelbare Tenarditausscheidung aus den anfänglich gesätt. Solen statt. Die Entwässerung des Mirabilits verläuft polytherm. u. kommt chem. zum Ausdruck durch eine kontinuierliche Reihe von Zuständen bei verschiedenen Tempp. im Gleichgewicht mit den 2 festen Phasen: Mirabilit + Tenardit. Die figurativen Solepunkte bei der Entwässerung sind auf eine polytherm. Kurve verteilt, die in der Fläche der horizontalen Projektion des Diagrammes mit der Krystallisationsrichtung des Sulfats zusammenfällt. Bei der polytherm. Entwässerung des Glaubersalzes nimmt die $MgSO_4$- u. NaCl-Konz. der Mutterlaugen dauernd ab, die Na_2SO_4-Konz. zu. Die Richtung der theoret. Abscheidung des Tenardits bei isotherm. Verdampfung u. die Richtung der tatsächlichen Tenarditbldg. im polytherm. u. Kontaktprozeß sind gerade entgegengesetzt. (Z. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **13.** 8—12. Jan. 1936.) Schönfeld.

J. I. Achumow, *Das Problem der Gewinnung von Kalium- und Magnesiumsalzen nach der Auslaugemethode.* Vf. schlägt an Stelle der bergmänn. Gewinnung der K- u. Mg-Salze deren Gewinnung durch Auslaugen an Ort u. Stelle vor. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **12.** 268—71. 1935.) Bayer.

B. H. Stoddard, *Baryt und Bariumprodukte.* (Vgl. Tyler u. Stoddard, C. **1935.** I. 1752.) Wirtschaftsstatistik 1934. Technolog. Bibliographie. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1935.** 1125—35.) Pangritz.

Robert H. Ridgway, *Chromit.* (Vgl. hierzu C. **1935.** I. 1909.) Wirtschaftlicher Bericht 1934. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1935.** 521 bis 533.) Pangritz.

Ryosaburo Hara und **Suyekichi Abe**, Sendai, Japan, *Gewinnung von Natrium.* NaCl wird in fl. NH_3 gel. u. die Lsg. unter Verwendung eines porigen Diaphragmas, z. B. aus Asbest, Bisquit oder gesinterter Tonerde, mit einer Kathode aus einem Metall elektrolysiert, das, wie Al, Mg, Cd, Sn oder Zn, das auch amalgamiert sein kann, die Umsetzung des abgeschiedenen Na mit dem NH_3 zu NH_2 u. H_2 nicht katalyt. beschleunigt. Im Kathodenraum entsteht eine indigoblaue Lsg. von Na im fl. NH_3, aus der nach Abtrennung vom Anolyten das metall. Na durch Verdampfung des NH_3 abgeschieden werden kann. Das im Anolyten sich bildende NH_4Cl wird ebenfalls durch Verdampfung des NH_3 frei gemacht. (**E. P. 441 753** vom 20/7. 1935, ausg. 20/2. 1936. **F. P. 793 150** vom 30/7. 1935, ausg. 16/1. 1936.) GEISZLER.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Oslo, Norwegen, *Herstellung von Salzen mit Hilfe von basenaustauschenden Stoffen.* Man verwendet natürlich vorkommende oder künstlich hergestellte Zeolithe, bei denen das Molekularverhältnis zwischen SiO_2 u. M_pO_q zwischen 2,5 u. 5,5 oder 3 u. 4 liegt; hierbei bedeutet M_pO_q: Al_2O_3 oder Cr_2O_3. — Das Verf. eignet sich besonders zur Herst. von $NaNO_3$ aus $Ca(NO_3)_2$ mittels Na-Zeolith. (**N. P. 56 138** vom 10/10. 1934, ausg. 3/2. 1936.) DREWS.

General Motors Corp., übert. von: **Thomas Midgley jr.**, Worthington, **Albert L. Henne**, Columbus, und **Robert R. Mc Nary**, Dayton, O., V. St. A., *Herstellung von Antimontrifluorid.* Man setzt geschmolzenes $SbCl_3$ mit HF vollständig oder teilweise um; als Fluorierungsmittel ist vorteilhaft das letztere Prod. verwendbar. (**A. P. 2 024 008** vom 26/2. 1931, ausg. 10/12. 1935.) MAAS.

A. A. Abinder, U. S. S. R., *Darstellung hochdisperser Schwermetalloxyde.* Die bas. oder neutralen Nitrate oder Nitrite der Schwermetalle werden in Pulverform mit organ. Stoffen, insbesondere festen Kohlenhydraten, vermischt u. in dünner Schicht in Ggw. einer geringen Menge des entsprechenden Metalloxydes bei etwa 200° geglüht. 1 kg Ni-Nitrat werden in einer Kugelmühle mit 50 g Zucker vermischt; die erhaltene Mischung wird hierauf in einer Nickelpfanne, deren Boden mit Ni-Oxyd eingerieben ist, in einer Schichthöhe von 1,5—2 cm ausgebreitet u. auf 250° erhitzt. (**Russ. P. 44 227** vom 16/1. 1935, ausg. 30/9. 1935.) RICHTER.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

T. von Takáts, *Über die Reaktionen von Silicaten mit Schwefeldioxyd.* Frühere Unterss. über die Rkk. der Ofenatmosphäre mit Gläsern haben sich im wesentlichen auf die Gleichgewichte mit Schmelzen bezogen. Vf. untersucht die Rk. von SO_2-Luftgemischen mit verschiedenen Silicaten unterhalb des Erweichungsgebietes, um zu prüfen, bei welchen Tempp. die Einw. merklich wird. Die Verss. erstreckten sich auf Tempp. von 300—550°, die Erhitzung der Silicate wurde in einem Pt-Schiffchen vorgenommen. Schon bei niedrigen Tempp. besitzen die untersuchten Alkalisilicate eine recht beträchtliche Rk.-Fähigkeit, bei Anwesenheit von Sauerstoff verläuft die Rk. unter Sulfatbldg. Von den Na-Silicaten (Zuss. $Na_2O \cdot SiO_2$ bis $Na_2O \cdot 4SiO_2$) zeigt das Disilicat den stärksten Umsatz. — Ein Vergleich der Werte für die verschiedenen Alkalisilicate macht es wahrscheinlich, daß der Umsatz um so größer ist, je niedriger der F. des behandelten Silicates liegt. — Die Unters. mehrerer Pb-Silicate gibt eine Erklärung für das Auftreten von Glasurfehlern, denn in S-haltiger Atmosphäre ist die Möglichkeit für die Bldg. von $PbSO_4$ in Pb-reichen Glasuren schon bei niedrigen Tempp. gegeben. Es wird beabsichtigt, auf dieser Grundlage ein Verf. zur Prüfung der Empfindlichkeit von Glasuren gegenüber S-haltiger Ofenatmosphäre auszuarbeiten. (Glastechn. Ber. **14**. 103—05. März 1936. Budapest; Berlin, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Silicatforschung, Abt. f. Glasforschung.) WEIBKE.

G. Heidtkamp und **K. Endell**, *Über die Abhängigkeit der Dichte und der Zähigkeit von der Temperatur im System Na_2O-SiO_2. (Ein Beitrag zur Erforschung des inneren Aufbaus von Gläsern.)* Die Vff. entwickeln ein neues Schwingviscosimeter für den dünnfl. Viscositätsbereich von 8—0,1 CGS.-Einheiten; für Viskositäten von 6—5000 GGS-Einheiten wird das von HÄNLEIN (vgl. TIELSCH u. ENDELL, C. **1934**. I. 3905) angegebene Kugelziehviscosimeter verwendet. Die D.D. der fl. Gläser bestimmen Vff. durch den Auftrieb eines mit dem betreffenden Glase gefüllten Pt-Tiegels, der in fl. NaCl eintaucht (vgl. HÄNLEIN, C. **1932**. I. 2623). Zur Erreichung der erforderlichen Temp. bis 1650° diente ein Ofen, der mit einer Pt-Rh-Drahtinnenwicklung ausgerüstet war. — Die im System Na_2O-SiO_2 von 12—60% Na_2O vorgenommenen Messungen der D. u. Viscosität in Abhängigkeit von der Temp. zeigen

keinerlei Merkmale, die auf das Vorhandensein von Verbb. im fl. Zustande hindeuten. Beide Eigg. ändern sich mit steigendem Na_2O-Geh. stetig, die von HÄNLEIN gefundenen Werte für die D.D. konnten bestätigt werden. Die Viscositäten wurden zu etwa 40% niedriger bestimmt als von WASHBURN (C. **1924**. II. 14); Vff. erklären diese Abweichungen durch die Aufnahme von Al_2O_3 aus dem Tiegel bei den Verss. von WASHBURN. — Der Tiefstwert der Viscosität, den HERTY (Mining and metallurg. Investig. Corporation Bull. **47** [1930], 27 S.) im System CaO-SiO_2 bei der Zus. des Metasilicates gefunden hat, konnte nicht bestätigt werden; auch hier verlaufen die aufgenommenen Kurven stetig. — Die röntgenograph. Unterss. von WARREN u. LORING (C. **1935**. II. 2864) wurden durch Messungen von **U. Hofmann** gesichert u. erweitert. Die schemat. Atomanordnung, die WARREN u. LORING für die Natriumsilicatgläser bei Zimmertemp. entwickelt haben, deutet den bei hohen Tempp. gefundenen Verlauf der Viscosität in Abhängigkeit von der chem. Zus. gut. — Vff. machen den Vers., den Transformationspunkt als Einfrierpunkt aus Viscosität u. Schubmodul zu berechnen. — Für die Praxis ergeben sich aus der Unters. zwei Folgerungen: 1. Im System Na_2O-SiO_2 ist das eigentliche Glasgebiet auf den bekannten Bereich techn. Wassergläser (23—33% Na_2O) beschränkt. Na_2O-ärmere Gläser schmelzen zu hoch u. neigen zu schneller Entglasung unter Bldg. von Tridymit. Na_2O-reichere Gläser entglasen schnell u. würden infolge ihrer Dünnfl. jedes n. Hafenmaterial sofort zerstören. 2. Die Viscosität der kalk- u. alkalioxydreichen Silicate mit mehr als 40% Oxyd ist bei 1450° mehr als 200-mal kleiner als die des fertigen Glases. Da sich an der Einfüllseite der Wanne solche Silicate vorübergehend bilden dürften, ist durch ihre hohe Dünnfl. der gerade an dieser Stelle eintretende starke Wannensteinangriff erklärt. (Glastechn. Ber. **14**. 89—102. März 1936. Berlin, Techn. Hochsch., Lab. f. bauwissenschaftl. Technologie.) WEIBKE.

F. Krauss, *Über einige Verfärbungen des Kaolins beim Brennen und über die Herstellung von weißem Porzellan aus gelbbrennenden Bestandteilen.* Die beim reduzierenden Brennen auftretenden Verfärbungen sind nach den Verss. des Vf. offenbar auf eine Fe-Ti-Verb. zurückzuführen. Es gelang, synthet. Fe-Ti-Spinell herzustellen; dieses ist zum Teil die Ursache der Verfärbungen. Für die Praxis kommt es daher darauf an, die Entstehung des Fe-Ti-Spinells beim Brennen zu verhindern. Durch Zusatz von Borax gelingt es, dieses Ziel zu erreichen, doch wurden dadurch der F. herabgesetzt, die Plastizität gemindert u. die Bearbeitungsmöglichkeit verschlechtert. Für den günstigen Ausfall der Verss. spielt offenbar die Art des verwendeten Calciumborats eine wichtige Rolle. (Ber. dtsch. keram. Ges. **17**. 125—31. März 1936. Braunschweig.) PLATZMANN.

Merlin, *Über die Bikeramik.* Angaben über die Herst. von Gegenständen, die aus Schichten von mindestens 2 verschiedenen feuerfesten Stoffen bestehen, wie z. B. aus Magnesit, Dinasmaterial, Schamotte usw. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 8. 51—53. Werk Sichel u. Hammer, Moskau.) HOCHSTEIN.

F. W. Horton und **B. H. Stoddard**, *Glimmer.* (Vgl. hierzu C. **1935**. I. 3702.) Wirtschaftsbericht 1934. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1935**. 1177—86.) PANGRITZ.

Lea und **Parker**, *Das ternäre System Dicalciumsilicat-Tetracalciumaluminatferrit-freier Kalk.* Mit Ergänzungen von **H. Elsner von Gronow** referiert. Das Diagramm für die heterogenen Gleichgewichte im System C_2S-C_5A_3-C_4AF wird mitgeteilt. Das binäre Eutektikum von C_2S mit C_4AF liegt bei 1350 ± 10°, seine Zus. lautet: 49,6% CaO, 17,1% Al_2O_3, 6,5% SiO_2, 26,8% Fe_2O_3. Die Bedeutung des Stabilitätsbereiches des C_3S zwischen 1300 u. 1900° u. der geringen Bindungsenergie des dritten CaO-Moleküls im C_3S werden im Hinblick auf die Herst. der Portlandzemente erörtert. Es wird gezeigt, daß physikal.-chem. Ursachen geringe Mengen freien Kalks im Portlandzement ungeachtet aller Sorgfalt bei der Fabrikation bedingen. Die Bindung des CaO an das $2\,CaO \cdot SiO_2$ beruht vielleicht auf der Wirksamkeit VAN DER WAALSscher Kräfte, während man im Anschluß an die Vorstellungen von GUTTMANN u. GILLE sowie BRANDENBERGER den Aufbau des C_3S aus C_2S- u. CaO-Schichten vermutet. (Zement **25**. 198—99. 26/3. 1936.) ELSNER V. GRONOW.

N. B. Keevil und **T. Thorvaldson**, *Die Hydratation von Dicalciumsilicat und Tricalciumsilicat.* Wenn man bei ca. 220° in Autoklaven Silicagel, mit Kalk vermischt, mit gespanntem W.-Dampf behandelt, erhält man ein Prod. mit n = 1,598 ± 0,003, dessen Zus. $2\,CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ist. Brennt man diese prismat. Krystalle bei 900—1000°, so erhält man reines β-$2\,CaO \cdot SiO_2$, das nicht die geringste Tendenz zum Übergang

in die stabile γ-Modifikation besitzt ($n = 1,693 \pm 0,004$). Besonders leicht bilden sich bei Dampfbehandlung plattenförmige orthorhomb. Krystalle des $2\,CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, die ebenfalls beim Glühen in reines β-$2\,CaO \cdot SiO_2$ übergehen ($n = 1,692 \pm 0,005$). Der niedrige Brechungsindex des auch durch Röntgenaufnahmen als β-$2\,CaO \cdot SiO_2$ identifizierten Glühprod. ist eine Folge des Lufteinschlusses in den Krystallen. Die opt. Daten der orthorhomb. Krystalle sind: $\alpha = 1,610$, $\gamma = 1,633$. Die Röntgendiagramme der folgenden 5 Rk.-Prodd. des C_2S mit W. sind miteinander verglichen: 1. feinkrystallin. $C_2S \cdot n\,H_2O$ mit $n = 0,3$—1; 2. orthoromb. Platten $C_2S \cdot H_2O$, die schon früher von VIGFUSSON, BATES u. THORVALDSON beschrieben wurden; 3. feine nadelartige Prismen der Zus. $C_2S \cdot H_2O$; 4. natürlicher Hillebrandit; 5. $C_3S \cdot n\,H_2O$ mit $n = 1,3$ bis 1,9. — Durch Behandlung des natürlichen Hillebrandits $C_2S \cdot H_2O$ mit gesätt. Dampf bei 160° konnte innerhalb 11 Tagen keine Veränderung dieses Präparats erreicht werden.

Bei der Rk. des C_3S mit W. entsteht die Verb. $C_3S \cdot 2\,H_2O$ ($\alpha = 1,589$, $\gamma = 1,597$), die ohne merkliche Beimengungen von freiem Kalk erhalten wird. Beim Glühen gibt dieses Prod. das Krystallwasser ab u. spaltet bei ca. 6-std. Erhitzen auf 900° 1 Mol CaO je 1 Mol C_3S ab. Damit ist die Instabilität des C_3S auch für Tempp. unter 1250° erwiesen. Läßt man C_3S u. β-C_2S mit W. im Überschuß reagieren, so erhält man dieselben Endgleichgewichte wie bei der Rk. von $C_3S_2 \cdot x\,H_2O$ u. $C_2S \cdot H_2O$ mit W. Die Rk.-Geschwindigkeit ist jedoch für die Hydrate beträchtlich größer. Wird C_3S mit Dampf bei 110—175° behandelt, so wird ca. 1,5 Mol W. je 1 Mol C_3S innerhalb von 2—5 Tagen aufgenommen. Dem Endzustand entspricht die Aufnahme von 2 Mol W. im Krystallgitter. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen ergeben, daß alles vom C_3S über 1 Mol hinausgehende W. ohne eine Veränderung der Krystallstruktur aufgenommen wird. Die anisotropen prismat. Krystalle von $C_3S \cdot 2\,H_2O$ haben zwar denselben Brechungsindex von ca. 1,59 wie die des $C_2S \cdot H_2O$, sie sind aber durch ihr Röntgenspektrum deutlich voneinander zu unterscheiden. (Canad. J. Res. **14**. Sect. B. 20—30. Jan. 1936.) GRON.

F. Ferrari, *Universal-Portlandzemente.* Zemente mit niedrigem Tonerdemodul u. hohem Silicatmodul ergeben ein Prod. von weitestgehender Verwendungsmöglichkeit, das man durch die im Rahmen der Begriffsbest. für Portlandzemente möglichen Variationen erreichen kann. (Tonind.-Ztg. **60**. 332—33. 30/3. 1936.) GRON.

J. H. Billson, *Die Herstellung von Portlandzement (Maschinentechnische Verfahren).* Einführung in die in der Zementindustrie üblichen Verff. beim Baggern des Rohmaterials, Mahlen, Aufbereitung der Kohle, Brennen u. Kühlen des Klinkers sowie Ausnutzung der Abwärme. (Foundry Trade J. **54**. 245—49. 26/3. 1936.) ELSNER v. GRONOW.

R. Durrer, *Die gleichzeitige Herstellung von Eisen und Portlandzement im Drehofen.* Im Anschluß an die Ausführungen von PALOMAR (C. **1936**. I. 2609) wird betont, daß es bei dem BASSET-Verf. nicht so sehr darauf ankommt, ob die Kohlenstaubflamme im Drehofen oxydierend oder reduzierend ist, wenn nur in der festen Beschickung genügend Kohlenüberschuß vorhanden ist. Dessen Menge ist aber ausschlaggebend für die Qualität des anfallenden Zementes. Die Temp. ist hoch genug für die Bldg. von Carbid bei Anwesenheit von Kohle. Aus den Angaben der Literatur geht nicht hervor, daß die Verff. für die gleichzeitige Herst. von Roheisen u. Portlandzement im Drehofen wirklich wirtschaftlich arbeiten. Die von einem Ofen gelieferte Zementmenge geht um ca. 50% zurück, wenn gleichzeitig Roheisen nach dem BASSET-Verf. erzeugt wird. (Tonind.-Ztg. **60**. 285—86. 16/3. 1936.) ELSNER v. GRONOW.

Cesare Zamboni, *Wirkung von mit Portlandzement reagierenden Bindemitteln.* Zur Feststellung der Fähigkeit von Puzzolanerden, den bei der Erhärtung von Portlandzement abgespaltenen Kalk chem. zu binden, bedarf es einer Rk.-Zeit von mindestens einem Jahr. Erwärmung erhöht die Geschwindigkeit dieser Rk. Ein Mischzement mit 60% Geh. an Puzzolanerde u. 40% Portlandzement zeigt nach vollständiger Erhärtung kein freies Kalkhydrat, wenn die Puzzolanerde 20% akt. Substanz enthält. Das entspricht etwa 2 Teilen auf 1 Teil CaO im Zement. Die Menge der akt. Substanz wird aus dem Rückstand beim Lösen in 5-n. k. HCl erhalten. Ein aus 3 Gewichtsteilen Portlandzement mit 1 Teil Puzzolanerde hergestellter Zementbrei, der 7, 28, 84 u. 180 Tage lang erhärtete u. anschließend bei 100° ausgetrocknet wurde, zeigte mit der Zeit eine Abnahme des Rückstandes bei der Lsg. in 5-n. HCl von 14,8 auf 11,7%, während dagegen der Glühverlust der getrockneten Probe von 13 auf 17% zunahm. Diese Vergleichszahlen beziehen sich auf Erhärtungszeiten von 7 u. 180 Tagen u. zeigen für andere puzzolanartige Mörtelzusatzstoffe den gleichen Gang. Die Differenz der im 1:3 Purzementmörtel mit 25% Puzzolangeh. innerhalb 24 Stdn. bei 75° in HCl

gel. Menge gegenüber der nach längerer Erhärtungsdauer gel. größeren Menge, die innerhalb von 180 Tagen Erhärtungszeit in einem Fall bis auf 18% anstieg, ist ein direktes Maß für die Aktivierung einer Puzzolanerde durch die Ggw. von Kalkhydrat. Der Anstieg der Mörtelfestigkeit mit der Zeit ist aber nicht proportional der Steigerung der Löslichkeit des erhärtenden Puzzolans, sondern ist von anderen Eigg. der Puzzolane abhängig. Die beim Leucitaufschluß anfallenden silicat. Massen zeigen z. B. eine wesentlich höhere Steigerung der Mörtelfestigkeit als Diatomeenerde, aber eine viel kleinere HCl-Löslichkeit. (Chim. e Ind. [Milano] **18**. 119—25. 14/3. 1936.) GRON.

H. zur Strassen, *Bildungsreaktionen und Phasengleichgewichte magnesiahaltiger Klinker*. Das natürliche Mineral Merwinit 3 $CaO \cdot MgO \cdot 2\ SiO_2$ wird erstmalig synthet. dargestellt. Diese Verb. kann bei der n. Herst. von Portlandzement nur als Zwischenprod. auftreten, da das Vorhandensein von C_3S im Klinker die Existenz magnesiahaltiger Silicate ein Gleichgewicht ausschließt, wie aus einer Betrachtung des Systems CaO-MgO-SiO_2 hervorgeht. An Hand der Phasenbeziehungen in den Systemen CaO-MgO-Al_2O_3 u. CaO-MgO-Fe_2O_3 wird gezeigt, daß es der Anwesenheit von nur 1 Mol CaO auf 1 Mol Al_2O_3, dagegen von 2 CaO auf 1 Fe_2O_3 bedarf, um die Bldg. von Spinellen $MgO \cdot Al_2O_3$ u. $MgO \cdot Fe_2O_3$ auszuschließen. Bei Ersatz des Eisens im 2 $CaO \cdot Fe_2O_3$ durch Al gelangt man zu Mischkrystallen der Form 2 $CaO \cdot (Fe, Al)_2O_3$, deren Endglied die Verb. C_4AF ist. Auch das C_4AF u. die Mischkrystallreihe sind ebenso wie das reine 2 $CaO \cdot Fe_2O_3$ mit Spinellen im Gleichgewicht, so daß alle Mischungen, die Fe_2O_3 u. Al_2O_3 in äquivalenten Mengen enthalten, MgO binden können, wenn weniger als 2 Mol CaO auf 1 Mol Sesquioxyd entfallen. — Bei der Rk. von Forsterit 2 $MgO \cdot SiO_2$ mit CaO bei 1250° sind schon nach 2 Min. 80% des Forsterits zers., als Endprod. erhält man bei dieser Rk. β-C_2S + 2 MgO, als Zwischenstufen treten Monticellit u. Merwinit auf. Auch bei der Umsetzung des Åkermanits 2 $CaO \cdot MgO \cdot 2\ SiO_2$ mit CaO zu 2 $\cdot \beta$-C_2S + MgO tritt Merwinit 3 $CaO \cdot MgO \cdot 2\ SiO_2$ als Zwischenstufe auf. Diese Rk. verlief schon innerhalb von 2 Min. bei 1250° vollständig. MgO kann demnach am Rk.-Verlauf bei der Klinkerbldg. teilnehmen, nur selten wird man aber im Endprod. neben freiem MgO u. Mischkrystallen mit C_4AF die letzte Zwischenstufe 3 $CaO \cdot MgO \cdot 2\ SiO_2$ im Brennprod. in geringer Menge vorfinden. (Zement **25**. 218—21. 2/4. 1936.) ELSNER V. GRONOW.

M. Spindel, *Die Klinkermineralien des Portlandzementes und deren Hydrate* (*Beitrag zur Frage der Spezialzemente.*) Es werden Diagramme für die Darst. der Prozentgehh. von CaO, SiO_2, Al_2O_3 u. Fe_2O_3 sowie der Klinkermineralien im Portlandzement im SPINDELschen Vierstoffparallelogramm gegeben. Der Brownmilleritpunkt erscheint als Schnittpunkt der Verbindungslinien $CaO \cdot Fe_2O_3$—C_3A u. C_2F—C_2A u. zugleich auch auf der Linie für den Tonerdemodul 0,64. Diese Darst. entspricht der zentralen Bedeutung des C_4AF in den Formeln für die Berechnung der Mengen der im Portlandzement vorkommenden Mineralien. Das Vierstoffparallelogramm ist die Doppelprojektion einer strengen Darst. im Raum, bei der statt des Tetraeders ein Würfelabschnitt mit den 3 aufeinander senkrecht stehenden Achsen gewählt ist. Die Kenntnis des räumlichen Körpers u. dessen Projektionsart ist für die Darst. im Vierstoffparallelogramm u. die Lsg. der verschiedenen Gleichgewichtsbeziehungen nicht nötig, weil diese Projektionsart ähnlich der üblichen Darst. der Dreistoffsysteme mechan. Arbeiten gestattet. Die von NACKEN ermittelten Gleichgewichte im System CaO-SiO_2-H_2O werden im rechtwinkligen Dreieck des Vierstoffparallelogramms neu zur Darst. gebracht. Weiter wird gezeigt, wie man im Fünfstoffpolygon CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-H_2O die Hydrate der Klinkermineralien kennzeichnen kann. Als 6. Stoff ist bei einer vollständigen Darst. der Erhärtung der Portlandzemente der Gips einzuführen. (Zement **25**. 221—28. 2/4. 1936.) ELSNER V. GRONOW.

A. Guttmann und **K. Seidel**, *Über die Druckfestigkeit, Stoßfestigkeit und Abnutzbarkeit von Beton*. Würfel aus Kiesbeton von 10 cm Kantenlänge mit 300 kg Zement/cbm wurden 6 Tage nach dem Ausschalen unter feuchten Tüchern gelagert u. anschließend 21 Tage lang bei 20° ausgetrocknet. Die Schlagfestigkeit dieser Körper wurde entsprechend dem Vorgang bei der Unters. von Naturgesteinen nach FÖPPL mit einer Schlagplatte oder durch punktförmige Belastung mit einer Kugel festgestellt. Bei jedem folgenden Schlag des 50 kg schweren Fallbären wurde die Fallhöhe um 10 bzw. bei punktförmiger Belastung nur um 1 cm gesteigert, bis infolge Bruchs der Probe kein Rückstoß mehr erfolgte. Bei Verwendung der Schlagplatte wird der Beton vollständig zermürbt (Endform pyramidenförmig), während der Beton beim Kugelvers., der etwa auch der Beanspruchung bei Beschuß ähnlich ist, in verschiedene

gesunde Teile aufgespalten wird. Die Neigung der Mörtel, bei Einw. von Schlägen in ebene Teile zu zerfallen, tritt bei Beton nur bei der Beanspruchung durch eine Spitze in Erscheinung. Die Schlagfestigkeit des Betons war, gleichgültig, ob mit Schlagplatte oder Kugelspitze festgestellt, gleichlaufend den Druckfestigkeiten von Beton u. Normenmörtel 1 : 3. Der Abnutzungswert von 10-cm-Betonwürfeln wurde aus dem Schleifverlust bei 440 Umdrehungen der Schleifscheibe von BÖHME berechnet. Die Abnutzbarkeit von Kiessandbeton wird mit steigender Druckfestigkeit geringer. Die Schleifverluste lagen zwischen 0,19 u. 0,24 ccm/qcm, also unterhalb des von GRAF als allgemeiner Grenzwert bezeichneten Abnutzungswiderstandes von 0,25 für Gesteine, die zum Oberbeton der Fahrbahndecken der Reichsautobahn Verwendung finden. Ein Vergleich von Betonen mit Rheinkies, Diabas, Basalt u. Hochofenstückschlacke als Zuschlagstoffen lehrt, daß bei punktförmigem Stoß mehr als bei flächenartigem die Beschaffenheit der Zuschlagstoffe eine Rolle spielt. Stückschlacke bewirkte eine Abnahme der Schlagfestigkeit mit Kugel gegenüber der bei Verwendung anderer gebrochener Zuschläge erreichten Schlagfestigkeit. Wegen der rundlichen Kornform von n. Rheinkies liefert dieser die geringsten Betonschlagfestigkeiten. Bezüglich der Plattenschlagfestigkeit erwies sich Basalt als bester Zuschlagstoff. (Alle Betone waren bei der Herst. durch W.-Zusätze von 7,5—9% auf gleiche Steife gebracht worden.) Bei Erhöhung des W.-Zusatzes im Beton sinkt die Schlagfestigkeit weniger stark ab als die Druckfestigkeit. Durch Vergleich mit Verss. über den Zertrümmerungsgrad verschiedener Gesteine gemäß Din DVM 2109 mit der Zertrümmerung im Beton wird gezeigt, daß Din DVM 2109 keine zutreffende Bewertungsgrundlage für Gesteinssplitt für Betonierungszwecke abgibt. Bei der Prüfung der Abnutzung an 10 cm-Würfeln nach 440 Umdrehungen (mittlerer Abstand von der Schleifscheibenmitte 31,4 cm) erhält man um 10% höhere Werte als nach Din DVM 2108. Die spezif. Belastung ist dabei mit 0,6 kg/qcm gleich der wie bei den 7,1 cm-Würfeln. Die Schmiergelmenge, die nach je 22 Umdrehungen auf die Bahn gestreut wird, beträgt 40 g. (Zement **25**. 233—40. 2/4. 1936.) ELSNER v. GRONOW.

Alfred Hummel, *Herstellung poröser Baustoffe mit Hilfe von Einkornbetonen.* Die Wärmedämmfähigkeit von Beton mit annähernd gleichgroßen Körnern (Einkornbeton) ist wegen seines hohen Porengeh. besonders gut. Als gleichgroß werden in der Haufwerkstechnik alle Körner bezeichnet, die zwischen 2 Grenzsieben liegen, deren Sieböffnungen sich etwa bis zu 1 : 1,4 unterscheiden. Mit Rücksicht auf die Wärmeleitzahl sollen die Poren beim Einkornbeton möglichst klein sein, aber wegen der Wasseraufsaugefähigkeit möglichst nicht kleiner als ca. 0,5 mm sein. Dieses Ziel kann man statt mit Einkornbeton (Korngröße z. B. 1—3 mm) auch mit Gasbeton erreichen. Entmischungen, Nester oder gestörte Kornfolgen sind im Einkornbeton fast ausgeschlossen. Die Zementmenge im Einkornbeton soll höchstens 12% der Menge des Zuschlagstoffs betragen, da anderenfalls eine unerwünschte Füllung der Poren eintritt. Der W.-Zusatz soll möglichst gering sein bei der Herst. von Einkornbeton, damit nicht die Poren der unten liegenden Teile des Betons ausgefüllt werden. Will man mehr als ca. 33% Hohlräume im fertigen Beton haben, so kann man z. B. Ziegelbruch 1 bis 3 mm als Zuschlagstoff benutzen, womit man bis zu 60% Hohlraum im Beton erreicht. Dann wird aber die Saugfähigkeit für viele Zwecke zu groß. (Zement **25**. 240—43. 2/4. 1936.) ELSNER v. GRONOW.

A. C. Hanson, M. P. Christensen und **R. J. H. Cochran**, *Durchlässigkeit von Beton für Röntgenstrahlen.* Verss. mit einer Röntgenröhre, die mit einer Spannung von 300 kV u. 10 mAmp. betrieben wurde, ergaben eine gute Schutzwrkg. dicker Betonmauern gegen Röntgenlicht. Eine Betonwand von 61 cm Dicke hatte die gleiche Schwächung zur Folge wie eine 4 cm starke Bleischicht. Dünnere Betonschichten sind nicht so wirksam, weil in ihnen nicht mehr die durch den Primärstrahl erzeugte weiche Sekundärstrahlung vollständig absorbiert wird. Mit 10 cm starken Betonwänden erreicht man unter den angegebenen Vers.-Bedingungen nur eine Schwächung wie durch eine 1,27 mm starke Bleischicht. (Trans. electrochem. Soc. **69**. Preprint 12. 8 Seiten. 1936. Sep.) ELSNER v. GRONOW.

M. O. Withey und **K. F. Wendt**, *Prüfung von Mörteln für bewehrtes Backsteinmauerwerk.* 82 Portlandzementmörtel (Mischungsverhältnis 1 : 3 bis 1 : 4), die durch Zusätze von Kalk u. zerkleinertem Ton mehr plast. gemacht waren, wurden hinsichtlich Zug- u. Druckfestigkeit, Längenänderungen, Absorption, Verarbeitbarkeit u. Widerstand gegen wiederholten Frost untersucht. Mörtel 1 : 4 mit 20—25% Kalkhydrat oder 20—25% feingemahlenem Ton genügten n. Anforderungen. Wenn hohe Festig-

keit verlangt wird, werden 1 : 2,5-Mörtel empfohlen. Das Sumpfen des Kalks vor der Herst. der Mörtelmischungen steigert die Festigkeiten u. verringert die Vol.-Änderungen der Mörtel. Dolomit. Kalke lieferten wohl höhere Festigkeiten u. eine bessere Widerstandsfähigkeit gegen Frost, aber bei Feuchtlagerung zeigten diese Mörtel Treiberscheinungen, die bei der Behandlung mit gespanntem Dampf besonders deutlich hervortraten. Die Schwindung von kalkhydrathaltigen Mörteln ist bei Austrocknung größer als die n. Portlandzementmörtel, am größten ist aber die Schwindung bei Tonzusatz zum Mörtel. Dadurch wird der Wert aller dieser Mischzemente für Backsteinmauerwerk in Frage gestellt, weil durch die Schwindung die Dauerhaftigkeit des Verbundes im fertigen Mauerwerk leidet. Der Zusatz von 1,5% $CaCl_2$ zum Bindemittel vergrößerte die Schwindung für alle Prüfalter um 50—100%. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **35**. Part II. 426—44. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

J. C. Pearson und **H.-G. Collins**, *Ein Verfahren für die Bestimmung des Luftgehalts von frisch gemischtem Mörtel und Beton.* Bei der amerikan. Normenprüfung plast. Mörtels, der in die Formen eingestochert wird, sind 5,5—7,5% Luftgeh. des Mörtels ermittelt worden, durch den die Festigkeiten ähnlich wie durch eine Erhöhung des W.-Zementfaktors herabgesetzt werden. Dieser Luftgeh. wird in folgender Weise bestimmt: In verschließbare Messinggefäße von 4,1 l Inhalt wird eine bestimmte Menge frischer Mörtel oder Beton eingebracht u. W. bis zu einer Marke aufgefüllt. Nach kräftigem Schütteln dieses Gemenges ist W. an Stelle der Hohlräume im Mörtel getreten. Aus dem Gewicht des Betons u. des W., dem Vol. des Meßgefäßes bis zu der Marke ergibt sich das absol. Vol. des Betons, das um den Prozentsatz der in ihm enthaltenen Luft kleiner ist, als das spezif. Vol. z. B. normengemäß eingefüllten Mörtels. Der Stand der Flüssigkeitsoberfläche in dem Meßgefäß kann durch eine mit einer Spitze versehene Schraube festgelegt werden, die die Oberfläche eben berührt. Wurde Beton mit dem gleichen Zement u. nahezu dem gleichen Ausbreitmaß u. W.-Zementfaktor, aber zunehmender maximaler Korngröße von 1 auf 4 cm hergestellt, so nahm der Luftgeh. von 2,8 auf 1,3% ab. Der Luftgeh. der Mörtel ist nicht immer bei fetten Mischungen kleiner als bei mageren, besonders nicht bei feinkörnigen Zuschlagstoffen. Gewisse seifenhaltige wasserabweisende Zusätze zum Mörtel u. Beton erhöhen seinen Luftgeh. oft auf mehr als das doppelte, so daß die dichtende Wrkg. illusor. wird u. der bekannte Festigkeitsabfall bei Benutzung ähnlicher Mittel verursacht wird. Feingemahlener Zement u. gute Kornabstufung der Zuschlagstoffe sind wirksame Gegenmittel gegen hohen Luftgeh. im Beton. — Mit der gleichen Methode kann auch das spezif. Gewicht von Zement in Petroleum bestimmt werden, nachdem zuvor die D. des Petroleums durch Füllen des Meßgefäßes u. Wiegen exakt ermittelt wurde. (J. Am. Con. **7**. 298—308. Jan./Febr. 1936.) ELSNER v. GRONOW.

W. Graf Czernin, *Vom Luftgehalt plastischer Mörtel.* Nachdem die mit dem PEARSON-Pyknometer durchgeführten Messungen ergeben hatten, daß der Luftgeh. plast. angemachter Mörtel besonders hoch ist, wird festgestellt, daß Mörtel mit Ausfallkörnungen die höchsten Raumgewichte u. geringsten Luftgehh. aufweisen. Deshalb verdient die Benutzung der Sandmischung nach HAEGERMANN, die nur aus 2 Körnungen mit einem größten Korndurchmesser von 1,4 mm besteht, den Vorzug vor dem kontinuierlich gekörnten Ottawasand (Größtkorn ca. 1 mm), der in U. S. A. für die plast. Zementprüfung Verwendung findet. (Tonind.-Ztg. **60**. 336—37. 30/3. 1936.) GRON.

Thomas B. Mc Avoy jr., *Welches Vakuum gibt die besten Entlüftungsresultate?* Bericht über techn. Erfahrungen mit der Vakuumziegelpresse. (Brick Clay Rec. **86**. 165—66. 1935. Philadelphia, Pa., U. S. A., Mc Avoy Vitrified Brick Co.) SCHIUS.

P. S. Nowikow, *Silicatischer Buntziegel.* Zur Herst. bunter Ziegel u. dgl. können der fertigen Silicatmasse ca. 0,1—3% Mineralfarben zugemischt werden, die wasserunl., licht- u. alkalibeständig, sowie beständig gegen geringe Konzz. von CO u. SO_2 sein müssen. Besonders geeignet sind alkalibeständige Metalloxyde. Es werden Verss. mit gefärbten Materialien zwecks Prüfung auf mechan. Festigkeit beschrieben u. Färbeeigg. von Metalloxydfarben besprochen. (Baumater. [russ.: Stroitelnye Materialy] **1936**. Nr. 1. 40—42. Jan.) GERASSIMOFF.

—, *Über die Herstellung von hohlräumigen Tonfabrikaten.* Bericht über Verss. von M. G. A. BOLE, TAJAMUL HUSAIN, DONALD B. HALL u. HARRY D. FOSTER zur Herst. von Leichtziegeln. Als Ausgangsmaterial wurde eine Mischung von 1000 g Ton, 35 g Dolomit u. 1 Vol.-% Schwefelsäure verwendet. Es wurden Fabrikate mit bis 85% Hohlräumen erhalten. (Rev. Matériaux Construct. Trav. publ. **1935**. 177 B bis 179 B. Dez.) PLATZMANN.

C. R. Platzmann, *Über die Möglichkeiten der Ausfuhr von Tonwaren und Baustoffen.* (Chemiker-Ztg. **60**. 15—16. 1/1. 1936. Berlin.) PANGRITZ.

R. H. Evans, *Die Elastizität und Plastizität von Gesteinen und Kunststein.* Es wurden für eine Reihe von Gesteinen — Granit, Marmor, Sandstein, Schiefer — u. für einen Gußmörtel die elast. u. plast. Eigg. untersucht, besonders in ihrer Abhängigkeit von der Zeit, sowie die hieraus resultierenden Beziehungen zwischen Zug u. Druck. (Proc. Leeds philos. lit. Soc. **3**. 145—58. Jan. 1936.) GOTTFRIED.

Oliver Bowles und **A. T. Coons**, *Schiefer.* (Vgl. hierzu C. **1935**. I. 2236.) Bericht 1934. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1935**. 921—31.) PANG.

R. W. Metcalf, *Feldspat.* (Vgl. hierzu ROGERS u. METCALF, C. **1935**. I. 2236.) Wirtschaftlicher Bericht (1934). (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook **1935**. 1107—13.) PANGRITZ.

Republic Steel Corp., Youngstone, übert. von: **George D. Cain**, Warren, O., V. St. A., *Feuerfeste Gegenstände*, bestehend aus 5—15 (Gewichtsteilen) Olivin, der 48% MgO, 42% SiO_2 u. 2—20% FeO enthält, 5—15 Chromit u. 5—15 gebranntem Dolomit. (**A. P. 2 021 222** vom 17/11. 1933, ausg. 19/11. 1935.) HOFFMANN.

Harbison-Walker Refractories Co., übert. von: **Frederic A. Harvey** und **Raymond E. Birch**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung feuerfester Magnesitsteine.* Totgebrannter Magnesit wird mit mindestens 5% Forsterit vermischt, worauf die M. verformt u. gebrannt wird. (**A. P. 2 026 088** vom 4/1. 1934, ausg. 31/12. 1935.) HOFFM.

Steuler-Industriewerke G. m. b. H., Koblenz, *Überziehen feuerfester Steine mit einer Schutzschicht.* Auf die ungebrannten Steine wird vor dem Brennen eine Schutzmasse aufgepreßt, welche je nach dem Verwendungszweck der Steine aus dem Einsatzgut oder den Rückständen von Brennstoffen, mit denen die Steine im Betriebe in Berührung kommen oder beiden Stoffen zusammengesetzt ist. (**D. R. P. 626 972** Kl. 80b vom 5/1. 1934, ausg. 6/3. 1936.) HOFFMANN.

Johann Betz, Basel, Schweiz, *Schutzkante an aus Beton oder zementhaltigen Stoffen hergestellten Baukörpern.* Diese besteht aus körnigem Hartmaterial (SiC, Schmirgel o. dgl.) u. einem Bindemittel, welches dem zur Herst. des Baukörpers benutzten Bindemittel annähernd gleichartig ist. (**Schwz. P. 178 781** vom 15/11. 1933, ausg. 16/10. 1935.) HOFFMANN.

Akt.-Ges. für internationale Patentverwertung, Zürich, Schweiz, *Herstellung von fugenlosen, säure- und spritfesten Kaltglasurüberzügen auf Bauelementen.* Die Bauelemente werden zuerst undurchlässig gemacht, indem sie mit einer Kalksalzlsg. getränkt werden u. hierauf mit einer Kaltkeramikmasse, beispielsweise aus einem Gemisch aus Quarz, MgO u. einem Mg-Salz, mit einer gut haftenden u. elast. M., z. B. einer Lsg. aus Nitrocellulose u. einem Weichmachungsmittel u. schließlich mit einer Schutzschicht aus einem Gemisch aus Acetylcellulose, Nitrocellulose, Butylalkohol u. einem Lösungsm., überzogen. (**Schwz. P. 177 898** vom 22/12. 1934, ausg. 1/2. 1936.) HOFFMANN.

Ernst Techen, München, *Herstellung von metallischen Überzügen.* Man bringt zunächst auf die zu überziehende Fläche eine zementähnliche M. auf, die nach dem Erhärten mit einer feinen Schicht von Metall bedeckt wird, z. B. durch Reiben mit Metall oder Aufbürsten von Metallpulver, worauf die Metallschicht poliert u. lackiert wird. — Die erhärtende Zementmasse besteht z. B. aus einem pulverigen Gemisch von 40 (Gewichtsteilen) Kieselerde, 5 Pyrolusit, 40 Kalkstein u. 15 Portlandzement, das mit einer Lsg. von 50 Casein u. 20—30 Borax in 150 W. u. mit einer wss. Kolophoniumsuspension zu einem dicken Brei angeteigt wird. (**E. P. 414 038** vom 19/12. 1932, ausg. 23/8. 1934.) SARRE.

[russ.] **Ja. Kljutscharow**, Geschmolzener Magnesit. (Zur Frage seiner Anwendung als feuerfeste Masse.) Leningrad: Onti. 1935. (73 S.) 3 Rbl.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

I. S. Chasskess, *Die Verteilung der Feuchtigkeit in Ammonnitrat.* Die Verteilung der Feuchtigkeit beim Aufbewahren von Ammonsalpeter (I) in offenen Gefäßen in wasserdampfgesätt. Atmosphäre bei 15—20° wird gezeigt. Dabei steigt der W.-Geh. der oberen Schicht zunächst an (0,5 → 2%), um aber schon am 2. Tage wieder abzufallen, während gleichzeitig der W.-Geh. tiefer gelegener Schichten ansteigt, so daß

nach 18 Tagen die oberste Schicht ca. 1% W., die unteren Schichten jedoch über 6% W. enthalten. Sodann werden Verss. über das Lagern von I mit verschiedenem W.-Geh. (0,5—5%) in völlig verschlossenen Gefäßen mitgeteilt. Bei W.-Gehh. bis 1% ändert sich an der Verteilung des W. fast nichts. Bei 2% u. darüber fällt jedoch der W.-Geh. der oberen Schicht schon nach 1 Tag auf etwa 1% u. behält diesen Wert bei, während der W.-Geh. der Bodenschichten im Verlauf von 10 Tagen auf 10% steigt. Endlich wird die Aufnahme von W. aus feuchtigkeitsdurchlässigen Unterlagen (Ziegelmauerwerk, Holz) bestimmt. Bei einem Anfangsgeh. von 0,5% W. beträgt schon nach 1 Tag der Geh. der unteren Schicht, die auf der Unterlage aufliegt, 6,75%, u. die Zunahme des W.-Geh. ist bis 120—140 mm über dem Boden bemerkbar. I mit einem anfänglichen Geh. von 2,3—2,9% W. erreicht nach 1 Tag in der obersten Schicht 1,15% W., nach 9 Tagen 0,45%, bei einem gleichzeitigen W.-Geh. der Bodenschicht von 8,34%. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **8**. 1344—53. 1935.) Bayer.

D. Fehér und **M. Frank**, *Untersuchungen über den periodischen Kreislauf des Stickstoffes, des Phosphors und des Kaliums in dem Waldboden.* (Vgl. C. **1936**. I. 3741 u. früher.) Der Gesamt-N-Geh. erreicht sein Minimum gewöhnlich im Sommer, dem die Maxima im Spätherbst, Winter oder Frühjahr folgen. Die Änderungen des Nitrat-N-Geh. sind ähnlich, seine quantitativen Schwankungen werden aber durch das Verhältnis der nitrifizierenden u. denitrifizierenden Bakterien N/Dn wesentlich beeinflußt. Die Schwankungen des citronensäurelöslichen P- u. K-Geh. der Böden verlaufen im allgemeinen gleichsinnig mit den beiden N-Kurven; in der Periode der höchsten Bakterienzahlen tritt gewöhnlich eine Depression dieser Gehh. ein. Die Unterschiede zwischen den maximalen u. minimalen Werten des citronensäurelöslichen P- u. K-Geh. sind so bedeutend, daß sie durch die jährliche Zers. der Waldstreu nicht erklärt werden können. Einzelheiten über die Gründe der Schwankungen, den Verlauf der Nitrifizierung u. Denitrifikation, den Humusgeh. u. das C/N-Verhältnis im Original. Alle festgestellten Änderungen traten nicht nur auf Waldböden, sondern nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten auch auf unbewachsenem Freilandboden auf. Vff. stellen auf Grund aller ihrer Unters.-Ergebnisse die Behauptung auf, daß die Mengenverhältnisse des aufnehmbaren N, P u. K in den Böden keine konstante Größe sind, sondern regelmäßig wiederkehrenden zeitlichen, biol. bedingten Änderungen unterworfen sind. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **43**. 5—33. 1936. Oedenburg [Sopron], Botan. Inst. der Kgl. Ungar. Univ. f. Techn. u. Wirtschaftswissenschaften.) Luther.

Ach. Gregoire, *Der p_H-Wert in der Agronomie.* Kulturpflanzen stellen spezif. Anforderungen an die Bodenrk. Einen p_H-Wert, der ausnahmslos allen Kulturpflanzen entspricht, gibt es nicht. Auf Kalkböden gedeihen oftmals qualitativ hochwertige Industriepflanzen. (Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave **3**. 367—72. Nov./Dez. 1935.) Taegener.

George D. Scarseth, *Der Mechanismus der Phosphatretention durch natürliche Aluminiumsilicatkolloide.* Bentonit wurde durch Elektrodialyse frei von beweglichen Ionen gemacht, das resultierende Al-Silicatkolloid absorbiert kräftig Phosphation, am stärksten bei p_H = 5,2—6,1, wenn Ca als austauschbares Ion vorlag, bei p_H ca. 6,1, wenn Na vorlag. Die Anionabsorption in Ggw. von Na betrug ca. 1/3 der Kationabsorption. Ca' befördert stark die Phosphatabsorption im sauren Bereich. Nach Ca-Absättigung (p_H = 8,2) sinkt die Phosphatabsorption beträchtlich. Enthält das System freies $CaCO_3$, ist alles Phosphat unl. Dagegen entstehen unl. Phosphate nicht bei Ggw. von Na'. Die Phosphatbindung findet vor allem am Al statt, das Phosphation ist austauschbar gegen OH u. SiO_4'. Die Bindung wird durch Anreicherung mit Fe stark vergrößert. (J. Amer. Soc. Agron. **27**. 596—616. 1935.) Grimme.

Dorr G. m. b. H., Berlin, *Kontinuierliche Herstellung von Doppelsuperphosphat* durch Behandlung von Rohphosphat mit verd. H_3PO_4 u. anschließendes Erhitzen der erhaltenen Rk.-M. bis zur Trockne, dad. gek., daß der Aufschluß in einer Serie hintereinandergeschalteter Rührwerke bei solchen Tempp. u. solchen Konzz. der verd. H_3PO_4, vorzugsweise H_3PO_4 von 30—35% P_2O_5, bewirkt wird, daß prakt. ein vollständiger Aufschluß im Endprod. erzielt wird, worauf anschließend die Trocknung der Rk.-M. auf einem Walzentrockner mit indirekter Beheizung erfolgt. Es wird bei einer Temp. von mindestens 80° gearbeitet. Einem der nachfolgenden Rührwerke kann noch H_2SO_4 zugesetzt werden. Man erhält ein lagerbeständiges, streufähiges u. gut aufgeschlossenes Düngemittel. (**D. R. P. 627 273** Kl. 16 vom 26/9. 1929, ausg. 11/3. 1936.) Karst.

Gewerkschaft Victor, Castrop-Rauxel, und **Wintershall Akt.-Ges.**, Kassel (Erfinder: **H. Schmalfeldt**, Kassel-Brasselsberg, und **Braune**, Castrop-Rauxel), *Herstellung von Mischdüngern* nach Pat. 619 397, dad. gek., daß die bei der Behandlung von K-Mg-Chloridmischungen bzw. Carnallit mit H_3PO_4 erhaltene u. erstarrte, in Körner der gewünschten Größe gebrochene Schmelze nur so lange mit NH_3 behandelt wird, daß sich lediglich an der Oberfläche der Körner eine swl. Doppelverb. bildet, die Körner im Innern aber wasserlösl. bleiben. Die fl. Schmelze kann noch mit einem Kalisalz oder einem anderen Düngemittel verrührt werden. Das Düngemittel ist in W. langsam l., u. es wird eine Überdüngung der Kulturpflanzen vermieden, sowie ein Auswaschen der Düngesalze in den Untergrund verhindert. (**D. R. P. 626 836** Kl. 16 vom 15/2. 1933, ausg. 4/3. 1936. **Zus. zu D. R. P. 619 397; C. 1936. I. 153.**) KARST.

Gutehoffnungshütte Oberhausen Akt.-Ges., Oberhausen, Rhld., **Hubert Kappen**, Bonn, und **Chr. Leo Longert**, Köln-Niehl, *Herstellung eines Düngemittels aus städtischem Müll* durch Zusammenschmelzen von Müll oder von Müllschlacke mit Rohphosphaten oder anderen Phosphaten, dad. gek., daß der hierbei entweichende P in Form von P_2O_5 oder H_3PO_4 wiedergewonnen wird, indem die aus dem Schmelzofen abziehenden Gase einer Abkühlung u. Waschung unterworfen werden. Die bei dem Verf. gewonnene H_3PO_4 wird aus ihrer Lsg. durch das feingepulverte Schmelzprod. zur Ausfällung gebracht u. der Nd. nach Abtrennung in ein streufähiges Düngemittel übergeführt. Man gewinnt nach dem Verf. den beim Zusammenschmelzen von Müll mit Rohphosphat flüchtig werdenden Anteil des P restlos zurück u. erhält ein Düngemittel mit hohem Gch. an citrat- u. citronensäurelöslichem P_2O_5. (**D. R. P. 627 253** Kl. 16 vom 13/3. 1932, ausg. 11/3. 1936.) KARST.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

H. E. Stauss, *Die Abkühlung der Erde als ein Problem der Metallurgie.* Es werden Parallelen gezogen zwischen dem Abkühlungsprozeß der Erde u. den in der Metallurgie auftretenden Gleichgewichtsbedingungen. (Sci. Monthly **42**. 371—73. April 1936. Newark, N. Y., Baker and Co.) GOTTFRIED.

Frederick A. Rohrman, *Metalle und Legierungen in der chemischen Industrie.* Übersicht über die Eigg. u. Verwendungen von Stahl u. Gußeisen. Fe-Si-Legierungen, Cr- u. Cr-Ni-Stählen, Al, Cu, Messing u. Bronze, Pb, Ni u. Monelmetall, Ni-Cr-Legierungen u. Edelmetallen. (J. chem. Educat. **13**. 53—59. Febr. 1936. Houghton, Michigan, Michigan College of Mining and Technology.) GOLDBACH.

Block, *Bemerkenswertes über die Verwendung von Sparmetallen im chemischen Apparatebau.* Vortrag. — Einsparungsmöglichkeiten von Ag, Cu u. Ni im chem. Apparatebau werden an 3 Beispielen gezeigt: 1. Berohrte App., bei denen auf dünne Kesselwände Heizrohre aufgeschweißt werden. 2. Plattierte Stahlbleche (Cu- oder Ni-Deckschicht durch Spritzen oder galvan. aufgebracht. Die Eigg. dieser Bi- bzw. Tri-Metalle entsprechen denen von gewalztem Cu oder Ni. Hinweise auf Bearbeitbarkeit u. Anwendungsbeispiele). 3. Doppelwand-Stehbolzen-Schweißverb. (Chem. Fabrik **9**. 65—67. 5/2. 1936. Essen.) GOLDBACH.

Charles Hardy, *Die Metallurgie der Metallpulver.* Auszug aus einem Vortrag. — *Herst. der Metallpulver* durch Elektrolyse oder Red. der Metalloxyde. Reinheit der Pulver wesentlich, da nachträgliche Reinigung unmöglich. Teilchenform u. -größe u. D. des gepulverten Metalls bestimmen die D. des Pulvers. Pulverdichte wird genau gemessen, weil danach das Verdichtungsverhältnis beim Pressen eingestellt wird. Bei W u. Mo sind Abscheidungsverff. so entwickelt, daß durch Kontrolle von Temp. u. Zeit jede gewünschte Teilchengröße herzustellen ist. Bei der elektrolyt. Abscheidung beeinflussen Stromdichte, Temp. des Elektrolyten, Verhältnis von Anoden- zu Kathodenfläche u. Verwendung zusätzlicher Agenzien die Teilchenform u. Größe. Bei Cu ist es dadurch möglich, die Pulverdichte von unter 1 bis 4 zu verändern. Beim Mischen mit leichterem Material ist die Pulverdichte wegen der Seigerungsgefahr beachtlich. *Das Mischen der Pulver* geschieht durch dauerndes Sieben, das bis zu 24 Stdn. dauern kann u. meist unter H_2 vorgenommen wird. Gebräuchliche Mischungen sind: Cu, Sn, Graphit u. Pb für Lager, Cu u. Ag oder Cu u. Cd oder Cu u. Al für Elektrotechnik, Fe, Cr, Ni u. Mo für Sonderstahlteile, Ni, Co, Al u. Fe für Dauermagnete. Beim *Pressen der Pulvermischung* bestimmen das Verdichtungsverhältnis u. die Pulverdichte die D. des gepreßten Teiles. Geringere D. des Preßteiles ist durch geringen Preßdruck oder durch Einmischen flüchtiger Salze, die beim Sintern verdampfen, zu erreichen. Die

Preßformen sind aus Sonderstahl, mitunter auch aus superharten Legierungen wie Firthite oder Hastalloy. Die Arbeitsgeschwindigkeit hängt von Art u. Größe der Presse ab; es sind bis zu 120 Preßteile pro Minute geschafft worden. Das Sintern der gepreßten Teile kann nach der elektr. Widerstandsmethode [für W u. Mo besonders geeignet] oder in einem Ofen mit H_2-Atmosphäre [für allgemeinen Gebrauch bewährt] oder in geschlossenen, zur Erzeugung reduzierender Atmosphäre mit Holzkohle gefüllten Glühkästen erfolgen. Das Sintern fängt bei Tempp. von ungefähr $^2/_3$ des F. an. — Abschließender Abschnitt über die Verwendung von Sinterteilen. (Min. and Metallurgy **17**. 145—46. März 1936. Charles Hardy Inc.) GOLDBACH.

L. M. Zylen, *Über die Reduktion der Tula- und Lipetzerze.* Red. von Eisenerzen aus Tula u. Lipetz bei Tempp. von 400—800° durch Gasgemische aus CO u. CO_2 in wechselnden Verhältnissen. Angaben über die Größe der Red. bei unterschiedlichen Einwirkungszeiten. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgia] **7**. Nr. 9. 18—28. 1935.) HOCHSTEIN.

N. I. Korobow, *Gewinnung von Erzkoks und seine Anwendung im Hochofen.* Herst., Zus. u. Eigg. von Erzkoks, welcher aus von Steinkohlen erzeugtem Koks mit 10—20% staubförmigem Erz besteht. Eignung des Erzkokses im Hochofenprozeß. Zus. des Roheisens u. der Schlacken bei Verwendung von Erzkoks. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgia] **7**. Nr. 12. 12—20. Dez. 1935.) HOCHSTEIN.

P. I. Dolinski, *Direkte Reduktion von Titanmagnetiten mit festem Kohlenstoff in Drehöfen.* Direkte Red. von Titan-Magnetiten durch festen C bei Tempp. von 990 bis 1050° in Drehöfen ergab eine Red. an metall. Fe von 90—95%, während bei gasförmigen Red.-Mitteln ($CO + H_2$) die Red. nur ca. 85% betrug. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgia] **7**. Nr. 8. 24—29. 1935.) HOCHSTEIN.

Ja. M. Golmstok, *Untersuchung von titanhaltigen Hochofenschlacken.* Unters. über den Einfluß von SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, TiO_2 u. Ilmenit auf die Zähflüssigkeit von Ti-haltigen Hochofenschlacken. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgia] **7**. Nr. 10/11. 17—24. 1935.) HOCHSTEIN.

A. E. Malachow, *Mineralogische-petrographische Untersuchung von Titanhochofenschlacken.* Mineralog. Unters. über die Form des Auftretens von Ti als Oxyd in Titanhochofenschlacken. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgia] **7**. Nr. 8. 12—19. 1935.) HOCHSTEIN.

M. A. Pawlow, *Zu der Untersuchung von A. E. Malachow über die petrographische Zusammensetzung von Titanschlacken.* Beitrag zur Red. von $FeTiO_3$ u. Fe_2SiO_4 in Titanmagnetiten zu metall. Fe, TiO_2 u. SiO_2 durch CO u. C. (Sowjet-Metallurgie [russ.: Ssowjetskaja Metallurgia] **7**. Nr. 8. 20. 1935.) HOCHSTEIN.

S. G. Wyssotin, *Schlacken des Tiegelprozesses.* Unters. über die Zus. der Schlacken bei der Herst. von Tiegelstahl. Auf Grund der Unters. über den Einfluß der einzelnen Schlackenbestandteile auf die Güte der Schlacke kommt der Vf. zu dem Schluß, daß eine Erhöhung des Al_2O_3-Geh. eine Erniedrigung des FeO-Geh. u. somit eine Verbesserung der Stahlqualität mit sich bringt. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 4. 5—7. Ischewski-Werk.) HOCHSTEIN.

M. E. Pilnik, *Über die Rolle der Tonerde in Frischschlacken.* Beitrag zu der Arbeit von WYSSOTIN (vgl. vorst. Ref.). Auf Grund von Unterss. an Tiegel-, bas. Elektroofen-, Puddel-, Martinofen- u. Thomasschlacken sowie an sauren Bessemer- u. Martinofenschlacken kommt der Vf. ebenfalls zu dem Schluß, daß mit der Erhöhung des Al_2O_3-Geh. in Frischschlacken der FeO-Geh. in den Schlacken erniedrigt wird, wodurch eine Verbesserung des zu erschmelzenden Stahles eintritt. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 4. 7—9. Moskauer Stahl-Inst.) HOCHSTEIN.

N. A. Minkewitsch, *Das Problem der Umwandlung von unterkühltem Austenit bei gleichbleibender Temperatur.* Kurze Übersicht über die auf der metallurg. Tagung vom 7. bis 10/4. 1935 in Moskau gehaltenen Vorträge über die Umwandlung von unterkühltem Austenit bei gleichbleibender Temp. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 5. 25—27. MIS.) HOCHSTEIN.

I. P. Lipilin, *Der Einfluß von Spannungen auf die Umwandlungsvorgänge des Austenits.* Einfluß der verschiedenen Arten von Spannungen (Wärme-, mechan. u. Gefügespannungen) auf die Umwandlungsvorgänge von Austenit sowohl bei stetig fortlaufender Abkühlung als auch bei isotherm. Austenitzerfall. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 5. 28—32. MIS.) HOCHSTEIN.

W. S. Jemeljanow, *Der Einfluß von Stickstoff auf die Eigenschaften von Stahl.* Besprechung der bisherigen Schrifttumsangaben über den Einfluß von N_2 auf die Eigg.

von Stahl, u. zwar werden behandelt die Abhängigkeit des N_2-Geh. im Stahl von den Herst.-Bedingungen, der Einfluß des N_2-Geh. in C-Stählen auf die mechan. u. magnet. Eigg., auf die Anlaßsprödigkeit u. die Stahlnormalität sowie auf die Seigerungen u. ferner der Einfluß von N_2 auf hoch chromhaltige Stähle. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 5. 40—48. Spezstahl.) HOCHSTEIN.

J. H. Hruska, *Das Fertigmachen von Stahl.* XXXIII—XXXVIII. (32. vgl. C. **1935**. II. 1429.) Besprechung über die Abmessungen von Stahlblöcken. — Bemessung von Blockkokillen u. Blockform. — Stahlblöcke mit quadrat. Querschnitt. Brammen u. vieleckige Blöcke. — Form von Stahlblöcken u. Kokillen. — Abmessungen u. Ausbldg. von Stahlgußkokillen. (Blast Furnace Steel Plant **23**. 469—70. 536—37. 619—20. 643. 701—02. 769—70. 852—53. 1935.) HOCHSTEIN.

W. P. Remin, *Über die Ursache äußerer und innerer Haarrisse im Stahl.* Der Vf. sieht als Ursache für das Auftreten von äußeren u. inneren Haarrissen bei der Verarbeitung von Stahl die verwickelten physikal.-chem. Vorgänge zwischen dem Metall einerseits u. einer nichtmetall. Phase (im einfachsten Falle z. B. Zunder) andererseits an. Besprechung von Beispielen aus der Praxis mit Gefügeaufnahmen. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 10. 32—34. UFAN.) HOCHSTEIN.

D. E. Ssagaidak, *Fehlerhaftigkeit von nichtrostendem kaltgewalztem Stahl, ihre Ursachen und Abhilfe.* Einteilung der grundlegenden Fehler, die zur Verwerfung der fertigen, nichtrostenden Bänder führen. Besprechung der Ursachen für die Bldg. der einzelnen Fehlerarten u. Richtlinien für die Abhilfe der Fehler im Kaltwalzwerk. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 4. 30—35. Werk „Sichel u. Hammer".) HOCHSTEIN.

W. Ruttmann, *Verformungslose Brüche an Kesselteilen.* Durch statist. Zusammenstellung der bei prakt. Kesselschäden festgestellten kennzeichnenden Merkmale wird gefunden, daß nicht jeder verformungslose Bruch ein Dauerschwingungsbruch ist. Interkrystalline Brüche, wie sie im Kesselbau auftreten, konnten durch reine Schwingungsbeanspruchungen nicht erreicht werden. Dagegen treten sie stets bei stat. Zugbeanspruchung (meist Biegezugbeanspruchung) mehr oder minder stark oder ungleichmäßig bleibend verformter Werkstoffe in zugehöriger richtiger Laugenkonz. u. Temp. auf. (Techn. Mitt. Krupp **4**. 23—29. März 1936.) BARNICK.

Everett P. Partridge und **W. C. Schroeder**, *Sprödigkeit von Kesselblech.* II. (I. vgl. C. **1936**. I. 1096.) Unters. der durch H_2 im Stahl hervorgerufenen Sprödigkeit. H_2-Diffusion, steigende H_2-Löslichkeit im Stahl in Abhängigkeit von Temp. u. Druck. Beziehung zwischen H_2-Konz. u. Stahlsprödigkeit. Befreiung des Stahles von der H_2-Sprödigkeit durch Ausglühen. Art u. Auftreten von Laugensprödigkeit bei Kesselblechen. (Metals and Alloys **6**. 187—91. 1935.) HOCHSTEIN.

Everett P. Partridge und **W. C. Schroeder**, *Sprödigkeit von Kesselblech.* III. (II. vgl. vorst. Ref.) Unters. über das Verh. der mechan. Eigg. von niedrig gekohlten Kesselblechen bei Arbeitstempp. von 200—350°. Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Kesselblechwerkstoff von Tempp. bis 500°. Das Auftreten von Blausprödigkeit u. Alterung bei Kesselblechen mit geringem C-Geh. Unters. über das Rissigwerden von Abdampfern u. Dampfkesseln unter dem Einfluß einer chem. Einw. unter gleichzeitiger mechan. Beanspruchung. Art u. Auftreten von Fehlern infolge zu hoher Werkstoffsprödigkeit bei Abdampfern u. Dampfkesseln. (Metals and Alloys **6**. 253—58. 1935.) HOCHSTEIN.

Léon Guillet und **Marcel Ballay**, *Die Flocken in Schmiedestahlstücken.* Theorien über die Entstehung von Flocken. Unters. über den Einfluß der Zus., der Warm- u. Kaltverformung sowie der Warmbehandlung auf Flockenbldg. in Schmiedestahlstücken. Maßnahmen zur Vermeidung von Flocken. (Rev. Métallurgie **32**. 522—30. Nov. 1935.) HOCHSTEIN.

I. Musatti und **M. A. Reggiori**, *Beobachtungen über die Entstehung von Flocken in Chrom-Nickel-Molybdänstählen.* Unters. über den Verlauf von Flocken im Gefüge, über den Einfluß der Warmverformung u. Warmbehandlung, des Glühens in H_2 u. N_2 auf die Flockenbldg. in einem Stahl mit 0,3—0,4% C, 0,3% Si, 0,4—0,6% Mn, 0,6—0,8% Cr, 2,7—3,2% Ni u. 0,3—0,4% Mo. Bestätigung der Arbeiten von HOUDREMONT u. KORSCHAN (C. **1935**. I. 2879) u. von BENNECK, SCHENCK u. MÜLLER (C. **1935**. I. 3839) über den auf die Flockenbldg. wesentlichen Einfluß von H_2. (Rev. Métallurgie **32**. 531—52. Nov. 1935.) HOCHSTEIN.

L. J. Liberman und **J. N. Bysstrow**, *Über das Kriechen von Molybdän- und Chrom-Molybdänstählen.* Übersicht über die verschiedenen Dauerstandsbest.-Methoden. Beschreibung der zur Durchführung der vorliegenden Arbeit benutzten Best.-Vorr. Angabe der Unters.-Ergebnisse hinsichtlich der Dauerstandsfestigkeit bei Tempp. von 400 u. 500° von Mo-Stählen mit 0,2% C, 0,51% Mn, 0,31% Si, 0,014% S, 0,015% P, 0,41% Ni u. 0,41% Mo, sowie von Cr-Mo-Stählen mit 0,22% C, 0,69% Mn, 0,31% Si, 0,01% S, 0,008% P, 0,93% Cr, 0,43% Ni u. 0,44% Mo. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 9. 41—46. Leningrad, Zentrales Metallinstitut.) HOCHST.

S. L. Zinberg, *Zusammensetzung und Struktur der Carbide in Chrom- und Chrom-Wolframstählen.* Unters. von Cr-Stählen mit 0,3—0,83% C, 2,07—3,02% Cr, eines Cr-Ni-Mo-Stahles mit 0,3—0,39% C, 0,81% Mn, 2,8% Cr, 0,63% Ni u. 0,46% Mo, eines warmfesten Cr-Ni-Stahles mit 0,75% C, 25% Cr u. 12% Ni u. einiger Cr-W-Stähle mit ca. 1,5% C, 7,9% W u. 0,73% Cr. Es wird festgestellt, daß der Stahl mit abnehmendem Cr-Geh. in fester Lsg. einen um so faserigen Bruch besitzt. Es wird die Anwesenheit eines Cr-Carbids Cr_4C festgestellt. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 7. 41—48. Kirowski-Werk.) HOCHSTEIN.

S. Sasslonko, *Walzen und Wärmebehandlung von Chrom-Molybdänstahlblechen der Marke 4 130.* Cr-Mo-Stahlbleche mit 0,25—0,35% C, 0,4—0,6% Mn, 0,1—0,3% Si, 0,8—1,1% Cr, 0,15—0,25% Mo, 0,04% P u. bis 0,045% S wurden bei Tempp. zwischen 1150 u. 1070° gewalzt. Die Warmbehandlung zwecks Erzielung günstigster mechan. Eigg. lag für das Normalisieren bei 850—900° u. für das Ausglühen bei 710°. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 6. 54—56. Werk Sichel u. Hammer.) HOCHSTEIN.

M. I. Jachnenko, *Herstellung von Pilgerwalzen aus Chrom-Molybdänstählen.* Die auf dem Werk Mariupol hergestellten u. nicht warm vergossenen Pilgerwalzen mit 0,6% C, 0,33% Si, 0,7% Mn, 1,98% Cr, 0,67% Mo, 0,53% Ni, 0,025% S u. 0,015% P ergaben hinsichtlich der erzielten Durchsatzleistung gleichwertige Ergebnisse wie gute, bisher im Ausland hergestellte Pilgerwalzen. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 5. 52—55. Mariupolski Werk Iljitsch.) HOCHSTEIN.

I. J. Kontorowitsch, *Austenitzerfall in Chrom-Molybdän-Manganbaustählen bei gleichbleibender Temperatur.* Unters. über das Verh. eines Cr-Mo-Mn-Stahles mit 0,38% C, 0,86% Mn, 1,72% Cr, 0,56% Mo u. 0,35% Si bei isotherm. u. stufenweiser Behandlung durch magnetometr. Messungen. Unters. des Gefüges u. der mechan. Eigg. Es wurden die Gebiete größter u. geringster Austenitbeständigkeit sowie der Einfluß der Behandlungsbedingungen (Erwärmungstemp., Abkühlungsgeschwindigkeit) auf diese bestimmt. Es wurden folgende 3 Temp.-Gebiete geringer Austenitbeständigkeit ermittelt u. zwar bei 700, 450—350 u. bei unter 300° (Martensitumwandlung). Ferner wurde der Einfluß der Behandlungsbedingungen auf das Gefüge u. die mechan. Eigg. untersucht. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 4. 16—22. WJAM.) HOCHSTEIN.

P. A. Snitko, *Die Eigenschaften von Chrom-Mangan-Kupferstählen.* Prüfung eines Stahles mit 0,55% C, 8,1% Mn, 17,51% Cr, 2,65% Cu, 0,074% P u. 0,46% Si. Best. des Gebietes günstigster Warmbehandlung, des Einflusses des Anlassens auf das Gefüge des abgeschreckten Stahles, der mechan. Eigg. des gegossenen Stahles nach zweifacher Warmbehandlung, der Säurebeständigkeit u. der Bearbeitungsfähigkeit. Die größte Schlagfestigkeit besitzt der Stahl im austenit. Zustand nach einer Abschreckung von 1200°. Durch Anlassen bis 300° wird das Gefüge nicht verändert, jedoch wird die Schlagfestigkeit noch erhöht. Die größte Säurebeständigkeit besitzt der Stahl ebenfalls im abgeschreckten, austenit. Zustand. Die Bearbeitungsfähigkeit des Stahles durch spanabhebende Werkzeuge ist bei geringen Schneidgeschwindigkeiten zufriedenstellend. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 5. 56—59. Werk Sichel u. Hammer. ZJL.) HOCHSTEIN.

W. S. Messkin und **B. J. Ssomin**, *Bearbeitbarer austenitischer Manganstahl* (Kurze provisor. Mitteilung.) Unters. über den Einfluß von Al, Cu u. anderen Elementen auf die Bearbeitungsfähigkeit sowie die mechan., magnet. u. elektr. Eigg. von austenit. Mn-Stahl. Es wurde festgestellt, daß Al-Zusätze die Bearbeitungsfähigkeit dieses Stahles stark verbessern, wobei jedoch die Fähigkeit, durch Kaltverformung eine größere Härte anzunehmen, verringert wird. Cu-Zusätze erhöhen die mechan. Eigg., ohne die Bearbeitungsfähigkeit zu beeinträchtigen. Die Vff. empfehlen einen Stahl mit bis 0,4% C, 14% Mn, 3% Al u. 2—3% Cu als Ersatz für Ni-haltige un-

magnet. Stahlsorten. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 7. 15 bis 22. Leningrad, Zentrales Metallinstitut.) HOCHSTEIN.

B. G. Liwschitz und **O. N. Althausen**, *Eisen-Mangan-Aluminiumlegierungen mit hoher Permeabilität und geringer Koerzitivkraft.* Unters. über ferromagnet. Mn-Al-Eisenlegierungen mit hoher Permeabilität u. geringer Koerzitivkraft. Die besten magnet. Eigg. besaß eine Legierung mit 0,1% C, 5,46% Mn, 3,57% Al, <0,1% S + P sowie Rest Eisen. Die Vff. empfehlen diese Legierung für die Herst. von Transformatorenblechen mit geringer Wattverlustziffer sowie für Relais. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **4**. Nr. 2. 25—31. 1936. WEJ.) HOCHSTEIN.

B. J. Ssomin, **N. N. Liptschin** und **J. M. Margolin**, *Untersuchungen an Eisen-Kohlenstoff-Aluminiumlegierungen.* Unters. des Gefüges u. Eigg. von C-Al-Stählen mit C-Gehh. bis zu 1% u. Al-Gehh. bis zu 16%. Vff. unterteilen die untersuchten Stähle in 2 Gruppen u. zwar 1. in Stähle mit bis zu 8% Al, die ferrit.-perlit. Gruppe, u. 2. in Stähle mit über 8% Al, die ein Gefüge aus Ferrit u. einer neuen ε-Phase besitzen. In der ersten Gruppe verschiebt der Al-Geh. den Perlitpunkt *S* nach rechts u. die Linie *GOS* nach oben. In der zweiten Gruppe wurde im Gefüge der Stähle eine ε-Phase festgestellt, die der Verb. Fe_3Al entspricht. Es wurde die magnet. Induktion der ε-Phase berechnet. Durch Verss. wurde festgestellt, daß die harte u. spröde ε-Phase das Haupthindernis für das Ziehen von Al-Legierungen bildet u. daß durch Verringerung ihrer Menge die plast. Verformungseigg. des Stahles erhöht werden. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 9. 22—37. Leningrad, Zentrales Metallinst.) HOCHSTEIN.

R. J. Keeley, *Desoxydation und Entgasung von Nichteisen-Gußlegierungen.* 1. *Desoxydation und Entgasung von Nickel-Silberlegierungen.* Bei Ni-Ag-Legierungen empfehlen sich hohe Gießtempp. Diese Tempp. sind von der Zus. abhängig u. deshalb zweckmäßig durch Vers. zu bestimmen. Sandguß mit über 3% Pb wird am besten mit 0,10% Mn (als 30%ig. Mn-Cu) u. 0,05% Mg (Mg in Stücken) desoxydiert, wobei Mg kurz vor dem Gießen zugesetzt wird. Für Sandguß mit weniger als 3% Pb kommt etwa 0,25% Si (als 10%ig. Si-Cu) zur Anwendung. Ni-Ag-Guß, der dicht sein soll, darf kein Al enthalten. Wird keine besondere Dichtigkeit verlangt u. liegen einigermaßen gleichmäßige Querschnitte vor, so ist ein Al-Geh. von 0,5% angebracht. Bei dünnen Querschnitten, z. B. Schreibmaschinenteilen, werden bis zu 3% Al zugesetzt. Bei Ggw. von Si oder Al ist auf ausreichende Steiger zu achten. In Walzlegierungen sind Si, Mg u. Al unerwünscht; hier wird zur Desoxydation einige Minuten vor dem Gießen 0,05% Mn-Cu zugesetzt. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. **7**. 251—61. Febr. 1936. Philadelphia, Pennsylvania, Ajax Metal Co.) GOLDBACH.

C. H. Lorig und **R. W. Dayton**, *Desoxydation und Entgasung von Nichteisengußlegierungen.* 2. *Die Erscheinung der „Modifizierung" und ihr wahrscheinlicher Zusammenhang mit den Eigenschaften von Nichteisenmetallen.* (1. vgl. vorst. Ref.) — Vortrag mit Meinungsaustausch. — Die „Schlackennebel"-Theorie, die die Graphitausscheidung im Gußeisen erklären soll, wird auf Nichteisenlegierungen ausgedehnt. Die Erscheinung, daß gesunder Nichteisenguß, der nur wenig durch Fremdmetalle verunreinigt ist, manchmal völlig abweichende Eigg. erkennen läßt, soll durch das Vorhandensein von Nebeln submikroskop. Einschlüsse (Schlacken, Gasblasen) bewirkt sein, die als Keime wirken. Die Ergebnisse mehrerer fremder Unterss. an Fe- u. Nichteisenlegierungen werden daraufhin durchgesehen, wie sie mit der Schlackennebeltheorie in Einklang zu bringen sind. (Trans. Amer. Foundrymen's Ass. **7**. 262—73. Febr. 1936. Columbus, Ohio, Battelle Memorial Institute.) GOLDBACH.

A. M. C. Murphy, *Hitzebeständige Nickel-Chromlegierungen. Eigenschaften und Herstellungsmethoden.* Da Cr ein kub. raumzentriertes, Ni aber ein flächenzentriertes Gitter hat, ist vollkommene Löslichkeit unwahrscheinlich. An Hand neuer Unterlagen wird das Zustandsschaubild Cr-Ni gezeichnet. Zwei Mischkrystalle sind vorhanden, von denen α raumzentriert, β kub. flächenzentriert ist. Der eutektoide Punkt liegt bei 1320° u. 50% Cr, das Eutektikum erstreckt sich von 46—64% Cr. Die 80/20 Ni-Cr-Legierung schm. bei 1420° u. erstarrt bei 1370°, sie besteht aus reinen β-Krystallen. Da oft noch Fe-Zusätze gemacht werden (übliche Zus.: 65% Ni, 20% Fe, 15% Cr), ist auch das ternäre Fe-Cr-Ni-Schaubild wiedergegeben. Die Hitzebeständigkeit hängt mit der Bldg. eines zähen Oxydfilms zusammen, der bei der 80/20-Legierung aus Cr_2O_3 u. NiO besteht. Günstigste Filmzus. 80% Cr_2O_3 u. 20% NiO. Die physikal. Eigg. der beiden gebräuchlichsten Widerstandslegierungen (80/20 u. 65/15) werden gegenübergestellt; der Unterschied im spezif. Widerstand ist gering. 80/20 ist bis

zu 1000° für lange Beanspruchungsdauern ausreichend warmfest; bei Luftabschluß sogar bis 1150°. Die Schmelz- u. Gießtechnik, auf die näher eingegangen wird, ist schwierig. Die Legierungen werden im Hochfrequenzofen aus techn. reinen Ausgangsstoffen erschmolzen, desoxydiert wird mit Mn u. Mg. Da das Walzen schwierig ist, werden die Blöcke meist ausgeschmiedet. Beim Erhitzen ist S-Zutritt zu vermeiden, da S mit Ni ein niedrigschmelzendes (625°) Eutektikum bildet, das entlang den Korngrenzen vordringt u. den Werkstoff brüchig macht. Zum Schmieden ist das Material sehr gleichmäßig anzuwärmen; beim Schmieden soll die Temp. nicht absinken, was bei der schweren Verformbarkeit nicht leicht ist. Beim Warmwalzen bestehen hinsichtlich der Erwärmung, des Temp.-Haltens u. der Verformung dieselben Schwierigkeiten. Das Ziehen ähnelt dem Ziehen von Stahldrähten. Das Beizen (in 50° w. 10%ig. H_2SO_4) muß sehr sorgfältig vorgenommen werden. Für die letzten Stiche kommen Diamantziehsteine, mit Öl u. Seife geschmiert, zur Anwendung. — Bemerkungen über das Anlassen der Drähte. (Metal Ind., London **47**. 387—90. 402. 18/10. 1935.) GOLD.

Fred P. Peters, *Nickel-Chromlegierungen für elektrische Widerstände.* Im wesentlichen ident. mit der C. **1936**. I. 128 ref. Arbeit. Prakt. Verss. mit Ni-Cr- u. den neu entwickelten Cr-Al-Legierungen sprechen für die ersten. Die Cr-Al-Legierungen haben zwar hohe Beständigkeit gegen Oxydation, neigen aber zu Kornwachstum (Versprödung u. Längung des Widerstandsdrahtes), haben geringe Warmfestigkeit u. geringe Kaltverformbarkeit. (Metal Progr. **28**. Nr. 4. 63—67. Okt. 1935. Newark, N. J., Wilbur B. Driver Co.) GOLDBACH.

H. Grothe, *Deutsches Zink.* Geschichtliches, Verbrauch, Rohstoffe für die Zn-Gewinnung, Erzeugung u. Preisbewegung, deutsche Zn-Vorräte, Gewinnungsverff., Schrifttum. (Chemiker-Ztg. **60**. 253—57. 25/3. 1936. Clausthal-Zellerfeld.) GOLD.

Bruce R. Silver, *Zink als chemischer Rohstoff.* II. (I. vgl. C. **1936**. I. 3397.) Handelsstatist. Angaben über ZnO, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, Lithopone u. a., besonders in USA. (Chem. Industries **38**. 141—44. Febr. 1936.) GROSZFELD.

E. A. Ostroumow, *Zur Frage der Bindungsart von Selen in dem bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer hinterbleibenden Schlamm.* Vf. untersucht den bei der Elektroraffination von Cu anfallenden Schlamm hinsichtlich seines Se-Geh. u. der Bindungsart des nur in gebundener Form vorkommenden Se u. findet, daß der Gesamtgeh. des Schlammes an Se 2,14—2,15% beträgt. Zur Untersuchung der Bindungsart wurde der Schlamm mit 2-n. NH_4OH-Lsg. behandelt, u. die so von Seleniden getrennten Selenite für sich bestimmt. Es gelingt so folgende Verbb. zu bestimmen: Ag_2SeO_3 1,22%; $CuSeO_3$ 1.20%; Ag_2Se 3,87%. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 987—89.) V. FÜNER.

H. C. Robson, *Bemerkungen über Befeuerung und feuerfeste Steine für Kupferfeinungsöfen.* (Metal Ind., London **47**. 395—97. 402. 18/10. 1935. — C. **1936**. I. 160.) GOLDBACH.

Felix Hermann, *Die Manganerzlagerstätten der Welt und ihre Bedeutung für die deutsche Industrie.* Deutschlands Manganerzverbrauch. Übersicht über die Manganerzvorkk. der Welt; Zus.; Vorräte; wirtschaftliche Mitteilungen. (Stahl u. Eisen **56**. 381—86. 26/3. 1936. Berlin.) PANGRITZ.

M. B. Sapadinski, *Vanadiumgewinnung aus den Schlacken von Kertsch.* Laborunterss. über die Erhöhung des %-Geh. der V-Gewinnung aus V-haltigen Kertscherschlacken u. über die Gewinnung des V als V_2O_5. Beschreibung der Gewinnungsmethode, bestehend aus einem Glühen der Schlacken bei 800—900°, in einer Auslaugung mit Säuren sowie in der Ausfällung des V_2O_5 aus konz. Lsg. Angaben über die Herst. der für die Ausfällung von V_2O_5 günstigsten sauren Lsgg. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 9. 56—58. LChTI.) HOCHSTEIN.

—, *Aluminium-Kupferlegierungen. Gießereipraxis und Eigenschaften.* Nachdem im ersten Teil die Gießtechnik der Al-Cu-Legierungen eingehend behandelt ist (Eingüsse, Steiger, Kerne, Schmelzen u. Gießen, Flußmittel, Fehler u. ihre Behebung), werden im zweiten Teil warmvergütbare Al-Cu-Legierungen mit kleinen Gehh. an Fe, Si, Zn, Mn, Mg oder Ni u. Al-Si- u. Al-Mg-Legierungen besprochen u. ihre Festigkeitseigg. angegeben. (Metal Ind., London **47**. 391—94. 18/10. 1935.) GOLDBACH.

Sakichi Kishino, *Untersuchung über das Legieren von Leichtmetallen des Aldreytyps.* (Vgl. C. **1934**. II. 3831.) Zwei Legierungsverff. wurden angewandt: 1. Si u. Mg werden getrennt voneinander dem Al zugegeben (ASM-Verf.), 2. Mg_2Si wird dem Al zugegeben (ACSM-Verf.). Bei gleichem Mg_2Si-Geh. ist der F. der nach dem ACSM-Verf. hergestellten Legierung höher, auch zeigen diese Legierungen höhere Festigkeit, höheren

elektr. Widerstand u. geringere Dehnung als die nach dem ASM-Verf. erschmolzenen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **38**. 116 B—117 B. 1935. The Nikkô Copper Works, The Furukawa Electric Co., Ltd. [Nach engl. Ausz. ref.]) GOLDBACH.

Sakichi Kishino, *Untersuchung über den Alterungsvorgang bei zwei nach verschiedenen Verfahren erschmolzenen Aldreylegierungen.* (Vgl. vorst. Ref.) An dem in der ersten Unters. benutzten Material wurden weitere Wärmebehandlungsverss. durchgeführt. Bei beiden Legierungen (ASM u. ACSM) war unabhängig von der Abschrecktemp. mit höherem Mg_2Si-Geh. ein stärkeres Anwachsen des elektr. Widerstandes verbunden. Die Widerstandserhöhung wird durch natürliche Alterung verursacht. Bei gleichem Mg_2Si-Geh. ist der Grad der Aushärtung bei der nach dem ACSM-Verf. erschmolzenen Legierung der höhere. Selbst bei sehr hohen Abschrecktempp. ändert sich dieser Unterschied nicht. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **38**. 117 B—118 B. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) GOLDBACH.

Yutaka Suzuki, *Über die Oxydation von metallischem Magnesium bei hoher Temperatur.* Vf. bestimmt mit der Thermowaage die Gewichtszunahme des metall. Mg bei 560° in der Luft u. stellt eine lineare Abhängigkeit von der Zeit fest. Die ursprüngliche atmosphär. Korrosionsschicht sowohl wie die gebildete Oxydschicht üben keine meßbare Hemmung auf die weitere Oxydation aus. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **29**. Nr. 623/26. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.], Tokyo **15**. 10. März 1936. [Nach engl. Ausz. ref.]) NAKAMURA.

—, *Gesetzmäßigkeiten bei der Bildung von Phasen in Legierungen. Ein vorläufiger Versuch.* Zusammenfassender Bericht über die Grundlagen der Verb.-Bldg. in metall. Systemen. — Nach einer einleitenden Übersicht über die zahlenmäßige Entw. der Konst.-Forschung binärer Systeme werden die Verss. zur Auffindung von Regelmäßigkeiten bzgl. der Lage der Phasen u. der Eutektica geschildert. Besondere Bedeutung kommt den Arbeiten von HUME-ROTHERY u. Mitarbeitern u. denen von STOCKDALE zu. — Bei der thermodynam. Behandlung der Legierungen ist zu beachten, daß in den meisten Fällen beim Erstarren keine Abscheidung der reinen Komponenten stattfindet, sondern Mischkrystallbldg. — Die festen Legierungen lassen sich nach der Art der Bindung in 4 Gruppen einteilen: 1. Molekülbindung (CuAu, CuZn, $CuAl_2$), 2. Homöopolare Gruppen (Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4, Fe_3Zn_{10}), 3. Metall.-homöopolar ($FeZn_7$, Ag_3Al, $MgZn_2$) u. 4. Ionenbindung (Mg_2Pb, $PdSb_2$, Tl_7Sb_2). Nach GOLDSCHMIDT sind maßgebend für die Struktur eines Krystalls die Zahl, die Größe u. die Polarisationseigg. der Bausteine. Der Einfluß der Koordinationszahl auf die Bldg. von Verbb. wird an einigen Beispielen erläutert. Die Größe der Mischkrystallbereiche wird in bekannter Weise durch die Größe der Partner bestimmt. Die Regel von HUME-ROTHERY, nach der zur Stabilisierung gewisser Legierungstypen ein bestimmtes Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomen erforderlich ist, konnte an zahlreichen Systemen bestätigt werden, die Ausnahmen werden zusammengestellt u. diskutiert. — Unvollkommene Mischbarkeit fl. Legierungen tritt verhältnismäßig selten auf, häufig läßt sich eine Trennung in zwei fl. Schichten in binären Systemen durch geringe Mengen einer dritten Komponente aufheben. (Metal Ind., London **48**. 203—08. 273—77. 303—10. 6/3. 1936.) WEIBKE.

J. S. Ginsburg, M. B. Katzenelenbogen und **W. S. Lurje**, *Herstellung von rostfreiem Bimetall.* Herst. von nichtrostendem Bimetall nach der auf dem Hüttenwerk „Sichel u. Hammer", Moskau, ausgearbeiteten Methode, nach welcher zwei voneinander durch Isoliermittel (MgO u. Graphit, 10 : 1) getrennte, fest zusammengepreßte Platten aus nichtrostendem Stahl von einem weichen Metall, wie z. B. Armcoeisen, niedrig gekohltem Stahl usw. in einer Kokille umgossen werden u. anschließend die Hälfte des so hergestellten Blockes zu einem Bimetallblech ausgewalzt wird. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 8. 27—34. Moskau, Werk „Sichel u. Hammer".) HOCHSTEIN.

W. Meinecke, *Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung.* Zusammenstellung auf Grund des Schrifttums: Magnet. Feilspäneverf., magnet.-akust. Abtastverf., magnet. Durchflußverf., Röntgendurchstrahlung, Gammadurchstrahlung. (Maschinenbau. Der Betrieb **15**. 86—88. Febr. 1936. Berlin.) SKALIKS.

Ernst Franke, *Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung im Spiegel in- und ausländischer Patentschriften.* An Hand einer Anzahl in- u. ausländ. Patentschriften werden die wichtigsten Verff. zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfung (Durchleuchtungsverff., therm., mechan., magnet., elektr. u. a. Verff.) kurz beschrieben. Die Verwendungsmöglichkeit der einzelnen Verff. wird angegeben. (Wärme **59**. 197—203. 14/3. 1936. Berlin.) SKALIKS.

G. I. Axenow und **K. W. Grigorow**, *Magnetisches Verfahren zur Bestimmung der Tiefziehfähigkeit von Stahlblechen.* (Vorl. Mitt.) Das magnet. Unters.-Verf. gibt die Möglichkeit, mengenmäßig die Abhängigkeit der Anisotropie (Textur) von dem Grad des Verformungsdruckes, der Warmbehandlung usw. bei Stahlblechen u. so ihre Eignung für eine Kaltverformung zu bestimmen. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 10. 44. Gorki, Physikal.-Techn. Institut.) HOCHSTEIN.

B. S. Schapiro, **N. T. Shetwin** und **N. I. Rjasanow**, *Qualitätsfragen der Autobleche bei der Herstellung und beim Stanzen.* Besprechung der Faktoren, die die Oberfläche u. Stanzfähigkeit von Autoblechen beeinflussen. Es wird behandelt der Einfluß der chem. Stahlzus., des technolog. Vorganges der Blechvorbereitung, die Abhängigkeit des Stanzens von den mechan. Blecheigg., der Einfluß des Gefüges, der Blechdicke, der Metallreinheit u. äußerlicher Fehler an der Blechoberfläche. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 7. 22—29. Moskau, Werk „Sichel u. Hammer".) HOCHSTEIN.

S. I. Sasslonko, *Normalisierung von Stahlblechen in Kammeröfen.* Normalisierung von Tiefziehstahlblechen in Kammeröfen durch Erhitzen der Bleche auf 900—950° u. Halten dieser Temp. während 15—30 Min., sodann Herausnahme der Bleche aus dem Ofen u. ihre schnelle Abkühlung an der Luft. Einfluß der Warmbehandlung (Art der Erhitzung u. Abkühlung, Temperaturhöhe, Haltedauer) auf die Tiefziehfähigkeit verschiedener Blechsorten. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 10. 42—43. Moskau, Werk „Sichel u. Hammer".) HOCHSTEIN.

A. S. Saimowski, *Neues Verfahren zur Qualitätsverbesserung von Transformatorenblechen.* Übersicht über die bei der Herst. von Transformatorenblechen hinsichtlich der magnet. Eigg. erzielten Verbesserungen. Es wird hierbei besonders behandelt die Beeinflussung der Korngröße u. die Richtung der Krystallorientierung. Es wird die Transformatorenblechbehandlung nach dem Verf. von GOSS besprochen. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 8. 19—27. WEI.) HOCHSTEIN.

Lipetzki, *Über die Bearbeitung von Metallen mittels Gasflamme.* Verf., Ausführung u. Vorr. zur Bearbeitung von Metalloberflächen mittels Gasflamme, bei der ein O_2-Strahl nicht senkrecht, sondern in einem Winkel von 10—35° auf die zu behandelnde Oberfläche auftrifft. Vorteile des Verf. bei der Befreiung von Stahlgußblöcken von Oberflächenfehlern wie Risse, Walzensinter u. dgl. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 9. 58—60. ENIMS.) HOCHSTEIN.

E. Jimeno und **I. Grifoll**, *Inhibitoren, physikalisch-chemische Deutung ihrer Wirkung.* Zu Beginn des Beizprozesses ist die Wrkg. der Inhibitoren wahrscheinlich auf Adsorptionsvorgänge zurückzuführen. Ihre Wirksamkeit ist dagegen mit der von Lokalelementen verknüpft, die nach Ansicht der Vff. das Beizen verursachen. Deshalb sollten die Inhibitoren vorzugsweise im Kathodenraum angereichert werden, wo sie eine Zunahme der Stromdichte bewirken. Es tritt eine große H-Überspannung auf. Eine Entladung der H-Ionen findet nicht statt u. höhere Oxyde werden reduziert. Neben der elektrochem. Wrkg. vermindern die Inhibitoren die Oberflächenspannung der Fll. (An. Soc. espan. Fisica Quim. **33**. 947—51. Dez. 1935. Barcelona, Univ. Metallograph. Inst.) BARNICK.

G. L. Liwschitz, *Neue Beizbadzusammensetzung.* Geringere Metallverluste beim Beizen in H_2SO_4-Bädern bei Zusatz von geringen (0,1—1,0%) HCl-Mengen. (Spezialstahl [russ.: Katschestwennaja Stal] **1935**. Nr. 6. 62. Moskau, Werk Elektrostahl.) HOCHSTEIN.

S. Baier und **D. J. Macnaughtan**, *Die Elektroabscheidung von Bronze unter Verwendung von Bronzeanoden.* Es ist möglich, Bronzeüberzüge bis zu einer Dicke von 0,8 mm oder mehr aus einer alkal. Lsg. von Na-Cu-Cyanid u. Na-Stannat abzuscheiden. Die Zus. der Legierung hängt von dem Verhältnis der Konzz. von Sn u. Cu in der Lsg. ab. Das Verhältnis Sn/Cu war in der Lsg. ungefähr 3,5-mal so groß als im Überzug. Durch Verwendung von gegossenen Bronzeanoden, deren Zus. annähernd der gewünschten des Nd. entspricht, kann die Zus. des Bades aufrechterhalten werden. Mit einer Stromdichte von 5,4 Amp./qdm erhält man in 1 Stde. einen 0,0635 mm dicken Überzug. Dünne Bronzeüberzüge sind viel weniger porig, als Ni-Überzüge derselben Stärke; von einer Dicke von 0,00762 mm an wurden sie als vollkommen porenfrei befunden. Sie eignen sich gut als Unterlagen für die Cr-Abscheidung. Das Streuvermögen des Bronzebades entspricht demjenigen des alkal. Sn-Bades, ist also sehr gut. Die Brinellhärte der Überzüge lag zwischen 220 u. 340. (Metal Ind., London **47**. 543—46. 567—70. 6/12. 1935.) KUTZELNIGG.

A. V. Solovjev, *Die Einwirkung von Jod auf Aluminium in Luft verschiedenen Feuchtigkeitsgehaltes.* Im Zusammenhang mit Korrosionsverss. an Metallen u. der Beschleunigung der Korrosion durch J-Dampf wird der Einfluß von Luft verschiedenen Feuchtigkeitsgeh. auf die Ausbldg. des Oberflächenfilms untersucht, der bei der Einw. von J-Dampf auf Aluminium entsteht. Es werden zwei Maxima der Rk.-Geschwindigkeit beobachtet, eins bei einem Feuchtigkeitsgeh. entsprechend einem W.-Dampfdruck von 6,18 mm Quecksilbersäule u. eins bei einem W.-Dampfdruck von 12,699 mm Quecksilbersäule, entsprechend dem Sättigungsdruck des W. bei 15°. Wesentlich bei dem Vorgang ist die Hygroskopizität des entstehenden AlJ_3. Bei sehr geringen W.-Dampfdrucken vermag sich ein fester, zusammenhängender Film auszubilden, während bei höheren Feuchtigkeitsgehh. dieser Film aufgel. wird u. das darunterliegende Metall dem weiteren Angriff von J-Dampf ausgesetzt wird. Der Einfluß der verschiedenen miteinander u. gegeneinander wirkenden Faktoren wird besprochen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. U. R. S. S. [N. S.] **1935. IV.** 189—91. Inst. of Elektro- and Colloidal Chemistry, Acad. of Sciences of the USSR., Moscow.) WERNER.

U. S. Bureau of Standards, *Der Schutz hochfester Aluminiumlegierungen gegen Korrosion.* Prakt. Erprobungen bewiesen die bei Laboratoriumsverss. mehrfach gemachte Erfahrung, daß bei Al-plattierten Al-Legierungen eine örtliche Zernagung der Al-Schicht noch nicht zum Angriff auf die darunterliegende hochfeste Legierung führt, sondern daß sich auch in solchen Fällen der weitere Korrosionsangriff auf die noch vorhandene Al-Schicht erstreckt. (J. Franklin Inst. **221.** 159—60. Jan. 1936.) GOLDBACH.

V. Angelini, Italien, *Herstellung von Eisenlegierungen, insbesondere von Eisen-Chromlegierungen.* Die Metalloxyde werden reduziert mit einer ternären Al-Si-Fe-Legierung, die im geschmolzenen Zustand zugesetzt wird; die Gehh. der einzelnen Elemente der Vorlegierung richten sich nach der Art u. Zus. der zu reduzierenden Oxyde. (**Belg. P. 398 788** vom 25/9. 1933, Auszug veröff. 26/2. 1934.) HABBEL.

Kinzoku Zairyo Kenkyusho, Japan, *Magnetische Legierung mit hoher Anfangspermeabilität*, enthaltend 10—60% Fe, 40—90% Ni, 0,1—5% Sn, 0—2% Ti u. unter 5% Cr; ferner können anwesend sein bis 2% Si u. bis 1,5% Mn. — Neben der hohen Anfangspermeabilität in schwachen magnet. Feldern besitzt die Legierung geringe Hystereseverluste, hohen elektr. Widerstand, Alterungssicherheit bei Temp.-Wechsel u. gute Ver- u. Bearbeitbarkeit; sie ist besonders geeignet für Zwecke der Telephonie u. Telegraphie. (**F. P. 791 015** vom 7/6. 1935, ausg. 2/12. 1935.) HABBEL.

Arnold Tross, Deutschland, *Stehbolzen und Feuerbuchsen, besonders für Lokomotiven*, werden ganz oder nur an den besonders beanspruchten Stellen (Einspannstellen) hergestellt aus einem Werkstoff hoher Warmelastizität u. großer Dehnung; diese Eigg. werden erhalten durch Abschrecken von hohen Tempp. u. Anlassen (Ausscheidungshärtung) entsprechend legierter Stähle oder Cu-reicher Legierungen; das Anlassen kann selbsttätig während des Betriebes erfolgen. Nach dem Zus.-Pat. werden solche dauerstandfesten Stähle bzw. Cu-reichen Legierungen verwendet, die während einer 6 Stdn. dauernden Belastung von 10 bzw. 6 kg/qmm bei einer Temp. von 350° eine bleibende Dehnung von nicht über 0,01% besitzen. Derartige Stähle sind z. B. legiert mit Mn, Ni, Cr, Cu, Si oder Mo; sie enthalten z. B. 2% oder mehr Ni oder 0,5 bis 1% Si oder geringe Gehh. beider Elemente. Die Cu-reichen Legierungen sollen mindestens 95% Cu u. mindestens 2 der folgenden Elemente enthalten: Fe, Si, Sn, Cr, Be, Al, Ni, Co, Ti oder Mn; eine bevorzugte Cu-Legierung enthält 98% Cu, 0,7 bis 0,4% Si, 0,6—1,5% Ni u. geringe Gehh. an Fe. — Wrkg.: Erhöhung der Lebensdauer infolge Bewahrung der W.-Dichtheit u. Verminderung der Riß- u. Bruchgefahr. (**F. PP. 731 779** vom 25/2. 1932, ausg. 8/9. 1932 u. **44 361** [Zus.-Pat.] vom 3/3. 1933, ausg. 29/12. 1934. **Belg. PP. 387 223** vom 18/3. 1932, Auszug veröff. 31/10. 1932 u. **395 045** [Zus.-Pat.] vom 16/3. 1933, Auszug veröff. 12/9. 1933.) HABBEL.

Friedrich Paul Kerschbaum, Berlin, *Einschmelzen und Raffinieren von Rohzink* (Zinkstaub, Altzink, Kathoden u. Zinkabfälle) in elektr. erhitzten, $ZnCl_2$ enthaltenden Salzbädern, welche durch Einleiten von HCl zur Umwandlung des von der Salzschmelze aufgenommenen ZnO regeneriert werden. Das Einschmelzen u. Vorraffinieren des Metalls einerseits u. das Fertigraffinieren andererseits erfolgt in bekannter Weise in 2 verschiedenen übereinander angeordneten Badteilen. Um das Niederschlagen einer Schicht von ZnO aus der Salzschmelze auf dem fertig raffinierten Metall zu verhüten,

was bei längerer Benutzung des Reinigungsbades ohne Regeneration eintreten kann u. was den Stromübergang erschwert u. damit die Umschmelzleistung des App. herabsetzt, trennt man die Badteile voneinander, indem man zwischen beiden eine Art Flüssigkeitsverschluß anordnet, dessen Füllung durch das vorraffinierte Metall erfolgt. In beiden Badteilen befinden sich verschiedene Salze. Für den Einschmelz- u. Vorraffinierteil nimmt man zweckmäßig reines $ZnCl_2$, das die größte Menge ZnO aus dem zu reinigenden Metall aufzunehmen vermag, während im Fertigraffinierteil ein Bad aus $ZnCl_2$, KCl u. NaCl vorgesehen ist, das, ohne Verdampfung von $ZnCl_2$, höher als das reine Zinksalz erhitzt werden kann. (**D. R. P. 626 944** Kl. 40 a vom 19/1. 1934, ausg. 12/3. 1936.) GEISZLER.

Allgemeine Elektricitäts-Ges., Berlin, *Trennung von spezifisch leichteren Metallen, z. B. Zink, von schwereren unlöslichen Verunreinigungen*, z. B. Pb, durch Schmelzen des Gutes u. Absitzenlassen der schwereren Verunreinigungen, dad. gek., daß das Gut in einer induktiv beheizten Kammer geschmolzen wird u. die Schmelze über eine oder mehrere daneben angeordnete widerstandsbeheizte Kammern der Entnahmestelle für das spezif. leichtere Metall zugeleitet wird. — 3 weitere den Ofen betreffende Ansprüche. Die induktive Beheizung gestattet ein rasches Schmelzen der Legierung, während bei der weiteren Erhitzung des Bades mittels Strahlungsbeheizung eine starke, das Absetzen der Verunreinigungen störende Baddurchmischung, wie sie bei induktiver Beheizung unvermeidlich ist, nicht eintritt. (**D. R. P. 626 018** Kl. 40 a vom 10/1. 1935, ausg. 19/2. 1936. **Zus. zu D. R. P. 541 046; C. 1932. I. 1434.**) GEISZLER.

American Smelting and Refining Co., New York, übert. von: **Jesse O. Betterton** und **George H. Weis**, Metuchen, N. J., V. St. A., *Aufarbeitung von Kupferelektrolysenschlamm.* Zur Auslaugung des gesamten Cu verrührt man den unmittelbar den Zellen entnommenen Schlamm in Ggw. von Luft mit H_2SO_4 oder schwefelsaurem Elektrolyten nach Zusatz von etwa 0,5 g $Fe_2(SO_4)_3$ je Liter Lsg. Da Verunreinigungen, wie Se oder Te, bei der Behandlung nicht gel. werden, kann die erhaltene Lsg. dem Elektrolyten beigemischt werden. Der entkupferte Rückstand wird in üblicher Weise zur Gewinnung der Edelmetalle verschmolzen. (**A. P. 2 031 299** vom 31/1. 1934, ausg. 18/2. 1936.) GEISZLER.

Heraeus Vacuumschmelze Akt.-Ges., übert. von: **Werner Hessenbruch**, Hanau a. M., *Kupferlegierung*, bestehend aus bis zu 3% Be, 0,5—8% Ti, Rest Cu. Eine infolge Zusammenballung von Beryllidteilchen bei der Wärmebehandlung zuweilen eintretende Erweichung der Legierung soll durch den Zusatz des Ti vermieden werden. (**A. P. 2 030 921** vom 15/6. 1934, ausg. 18/2. 1936. D. Prior. 17/6. 1933.) GEISZLER.

Demag Akt.-Ges., Duisburg (Erfinder: **Max Koehler**, Mülheim, Ruhr), *Kupferlegierung*, bestehend aus 60—80% Cu, 0,7—5% Si, über 2—7,5% Pb, Rest Zn. Die Legierung eignet sich sowohl für hochbeanspruchte Lager als auch für Bremszwecke. Sie arbeitet auch unter halbfl. oder trockner Reibung ohne Gratbldg. u. ohne die Welle anzugreifen. Im D. R. P. 626 252 sind Legierungen empfohlen, die neben den angegebenen Gehh. an Cu, Si u. Pb noch 1,5—5% Sn, sowie gegebenenfalls Fe, Ni u. Co einzeln oder zu mehreren in Mengen von 1,5—5% u. Zn als Rest enthalten. Durch das Sn sollen die Gleiteigg. der Legierung verbessert u. ihr chem. Verschleiß herabgesetzt werden. (**D. R. PP. 625 004** Kl. 40 b vom 13/1. 1933, ausg. 1/2. 1936 u. **626 252** Kl. 40 b [Zus.-Pat.] vom 22/9. 1933, ausg. 22/2. 1936.) GEISZLER.

Karl Julius Gaitzsch, Hannover, *Gegen Korrosion widerstandsfähige Kupferlegierungen*, bestehend aus 43,2—76,5% Cu, 16,7—43,0% Ni, 1,6—22% Zn, 0,03 bis 0,47% W, 0,01—0,21% B, 0,06—0,62% Ta, 0,18—2,01% Cr, 0,04—0,81% V, 0,21 bis 1,08% Mn, 0,21—1,21% Co, 0,01—0,2% Si, je 0,01—0,27% Cd, Al u. Bi, je 0,01 bis 0,13% Mg u. Sn u. 0,004—0,13% Pb. Außerdem kommen noch Legierungen in Frage, die hauptsächlich unter Herabsetzung der Gehh. an Cu, Ni u. Zn 3,4—12,1% Sn enthalten. Die Werkstoffe sind gegen Salzlsgg., Laugen, Säuren u. Atmosphärilien sehr beständig. (**D. R. P. 627 291** Kl. 40 b vom 15/4. 1930, ausg. 12/3. 1936.) GEISZLER.

American Brass Co., Waterbury, übert. von: **Herbert C. Jennison**, Bridgeport, Conn., V. St. A., *Vergütbare Kupferlegierung*, bestehend aus 0,1—1,5% Si, 2—6% Ni 0,5—6,5% Al, 0,1—3% Fe, Rest Cu. Der Geh. an Al soll die Bldg. eines zum Abblättern neigenden Oxydüberzugs beim Glühen der Legierung verhindern. Außerdem wird dadurch ihre Verarbeitbarkeit verbessert u. ihr Widerstand gegen chem. Einflüsse gesteigert. Eine weitere Erhöhung der Bearbeitbarkeit wird durch einen Zusatz von 0,1—1% Mn erreicht. Wegen ihrer Dünnfl. im geschm. Zustand besonders gut gießbar

sind Legierungen, die noch 0,1—1,5% Sn enthalten. (**A. PP. 2 031 315** u. **2 031 316** vom 5/8. 1933, ausg. 18/2. 1936.) GEISZLER.

Siemens & Halske Akt.-Ges. (Erfinder: **Günther Hänsel**, Berlin), *Anodische Auflösung von Kupfer-Silberlegierungen* mit über 20% Ag unter Anwendung eines Diaphragmenapp. u. eines mit etwa 5—25% H_2SO_4 angesäuerten $CuSO_4$-Elektrolyten, der frei ist von NO_3- u. Cl-Ionen u. auf über 40°, zweckmäßig auf 70°, erwärmt ist. Durch ständiges Arbeiten mit durchschnittlichen Stromdichten von etwa 200—250 Amp. je qm wird nicht nur das Cu, sondern auch mindestens in überwiegendem Maße Ag elektrolyt. gel. Das Verf. arbeitet schnell u. ist betriebssicher. (**D. R. P. 626 996** Kl. 40 c vom 27/9. 1934, ausg. 7/3. 1936.) GEISZLER.

Theodor Hammerich, Berlin, *Silberanreicherung in Silber-Kupferlegierungen.* Die Legierungen werden in HNO_3 gel., worauf die Lsg. mit Granalien der gleichen Legierung versetzt wird, auf denen sich das Ag niederschlägt. Von der entsilberten Cu-Lsg. wird der Rückstand abgetrennt u. eingeschmolzen. Eine Beschleunigung des Verf. wird dadurch erreicht, daß man das auf den Granalien abgeschiedene Ag mechan. abtrennt u. die verbleibende, teilweise entkupferte Legierung in HNO_3 l., die Lsg. mit Granalien der Ausgangslegierung versetzt u. den nunmehr entstandenen Rückstand zusammen mit dem mechan. abgetrennten Ag verschmilzt. Aus Legierungen mit 50% Ag lassen sich solche mit bis zu 90% Ag herstellen. (**D. R. P. 625 251** Kl. 40 b vom 9/5. 1933, ausg. 6/2. 1936.) GEISZLER.

Handy & Harman, New York, übert. von: **Robert H. Leach**, Fairfield, Conn., V. St. A., *Nicht anlaufende Silberlegierung*, bestehend aus 90—99,5% Ag, 0,1—1,75% Be, Rest Cu. (**A. P. 2 013 113** vom 17/4. 1934, ausg. 18/2. 1936.) GEISZLER.

W. C. Heraeus G. m. b. H. (Erfinder: **Otto Feußner**), Hanau a. M., *Iridium- oder Rhodiumlegierungen.* Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit werden den Legierungen bis zu 10% Re zulegiert. Die Werkstoffe lassen sich ohne Schwierigkeit zu dünnen Drähten ziehen u. zu Bändern auswalzen. (**D. R. P. 626 586** Kl. 40 b vom 9/7. 1931, ausg. 28/2. 1936.) GEISZLER.

Gebr. Böhler & Co. Akt.-Ges., Wien, *Gesinterte Hartmetallegierung* aus einem hochschm. Carbid, Nitrid oder Borid eines Metalls der 4., 5. oder 6. Gruppe des period. Systems u. einem bis zu 30% betragenden Zusatz aus gegebenenfalls nitriertem Fe- oder Mn-Carbid oder beiden als niedriger schm. Hilfsstoff. Außerdem kann die Legierung bis zu 10% Cu gegebenenfalls neben Ni oder Co enthalten. Geeignete Legierungen bestehen z. B. aus 80% Ti-Carbid, 8% Ti-Nitrid, 10% Fe-Nitrid u. 2% Mn-Carbid oder 42% W-Carbid, 16% Mo-Carbid, 32% Ti-Carbid, 8% nitriertem Fe-Carbid u. 2% nitriertem Mn-Carbid. Die Härte der Legierungen ist bei ausreichender Zähigkeit u. Sinterungsfähigkeit höher als bei den bekannten, aus Carbiden u. Hilfsmetallen aufgebauten Hartmetallegierungen. (**Oe. P. 144 572** vom 15/5. 1934, ausg. 10/2. 1936.) GEISZLER.

Gebr. Böhler & Co. Akt.-Ges., Wien, *Stellitähnliche Schneidmetallegierung*, bestehend aus 2,2—2,7% C, 25—32% Cr, 12—20% W, 38—45% Co u. 1—15% Nb, das bis zu 80% durch Ta ersetzt sein kann. Ein etwaiger Fe-Geh. darf 5% nicht überschreiten. Durch den Zusatz des Nb soll die Schnittleistung der Legierung wesentlich erhöht werden, ohne daß ihre Zähigkeit verschlechtert wird. (**Oe. P. 144 641** vom 14/6. 1934, ausg. 10/2. 1936. D. Prior. 23/6. 1933.) GEISZLER.

Gebr. Böhler & Co. Akt.-Ges., Wien, *Gesinterte Hartmetallegierungen* aus 10 bis 30% Ti-Carbid, 62—87% W-Carbid, von dem bis zu 20% durch Mo-Carbid ersetzt sein kann u. 2—10% Hilfsmetall (Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Cu). Der C-Geh. der einzelnen Carbide soll jeweils mit etwa 15—20% unter dem des an C reichsten Carbides des betreffenden Metalls liegen. Bei einer Legierung mit etwa 10% Ti-Carbid soll z. B. der C-Geh. etwa 6%, bei Legierungen mit etwa 30% Ti-Carbid etwa 9% betragen. Infolge ihrer höheren Verschleißfestigkeit eignen sich die Legierungen auch zur Bearbeitung von Grauguß, Hartguß, Leichtmetall, Rotguß, sowie von Isolierstoffen u. Kunstharz. (**Oe. P. 144 644** vom 14/2. 1935, ausg. 10/2. 1936.) GEISZLER.

Anton Kratky, Wien, *Herstellung von Hartmetallegierungen* aus einer Grundmasse aus Carbiden oder Nitriden oder beiden Verbb. u. gegebenenfalls Gehh. an freien Metallen oder Metalloiden, in der Körner aus Diamant oder B eingelagert sind, durch Pressen u. Sintern der Mischung. Zur besseren Verb. der Körner mit der Grundmasse überzieht man die Körner vor dem Mischen mit einem Metall, nachdem man auf sie gegebenenfalls eine Schicht C aufgebracht hat. Die Werkstoffe weisen höhere Werte

für Härte, Festigkeit u. Wärmeleitfähigkeit auf als die üblichen Hartlegierungen, so daß aus ihnen hergestellte Werkzeuge längere Standzeit besitzen u. höhere Schnittgeschwindigkeiten zulassen. (**Oe. P. 144 642** vom 15/9. 1934, ausg. 10/2. 1936.) GEISZL.

Arthur Karst, Berlin, *Herstellung von Hartmetallegierungen*, bei denen die Teilchen aus W-Carbid o. dgl. mit dem Hilfsmetall überzogen sind. Das Hilfsmetall wird in Form eines Amalgams auf die Carbidteilchen aufgebracht, worauf die M. unter Pressen verformt u. während oder nach dem Pressen zwecks Verdampfung des Hg erhitzt wird. Das übliche Sintern des Werkstoffs bei hohen Tempp. wird nicht ausgeführt. Man kann das Hilfsmetall aus Carbonylen auf die Carbidteilchen aufbringen u. dann amalgamieren oder das Hg in den Carbonylen fein verteilt mit den gepulverten Carbiden mischen u. dann die Mischung zur Zers. der Carbonyle auf niedrige Temp. (170—180°) u. zur Abtreibung des Hg auf höhere Tempp. (etwa 400°) erhitzen. (**D. R. P. 626 316** Kl. 40 b vom 16/12. 1932, ausg. 24/2. 1936.) GEISZLER.

Maurice Goldenzweig, Frankreich, *Herstellung von gesinterten Hartmetallegierungen* aus Carbiden von Elementen der 4., 5. u. 6. Gruppe des period. Systems u. einem Metall der Fe-Gruppe als Hilfsmetall. Die gepulverte Mischung der Ausgangsstoffe wird in einer Kohlenform im Vakuum auf 1600—2000° erhitzt. Wenn das Hilfsmetall schm., wird die M. unter Anwendung eines Druckes zwischen 20 u. 100 kg je qcm in die gewünschte Form gepreßt. Das Verf. gestattet in kurzer Zeit die Herst. eines Erzeugnisses hoher D. (**F. P. 793 020** vom 17/10. 1934, ausg. 15/1. 1936.) GEISZLER.

Vulkán oxigéngyár z. t., Miskolc, übert. von: **L'Air Liquide, Soc. Anon. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude**, Paris, *Überzug für Schweißelektroden*. Als Zusatz zu Schutzgase entwickelnden Überzügen, die z. B. noch Alkalisilicate, Borsäure, Kaolin u. Zusätze wie Talk, Ferromangan u. dgl. enthalten können, verwendet man solche Celluloseverbb., Hydro- u. Oxycellulosen, die in trocknem Zustand zu Pulver zerfallen. (**Ung. P. 113 759** vom 2/11. 1934, ausg. 1/2. 1936. D. Prior. 2/11. 1933.) MAAS.

Emmerich Kertész, Budapest. *Verchromen von Aluminium und seinen Legierungen*. Man verwendet das Chromierungsbad (z. B. 25 g K_2CO_3, 25 g Na_2CO_3, 15 g $K_2Cr_2O_7$, 1000 g W.) bei 88—94°, läßt das Verchromungsgut 5—10 Min. lang im Bad u. hält dieses dabei durch Einleiten von h. Dampf in starker Wallung. Der Chrombadbehälter kann doppelwandig ausgebildet sein; dem als W.-Bad dienenden Außenraum kann der W.-Dampf entnommen werden. (Vorr.). (**Ung. P. 113 852** vom 1/3. 1934, ausg. 15/2. 1936.) MAAS.

Vereinigte chemische Fabriken zu Leopoldshall, Zweigstelle der Kaliwerke, Aschersleben, Leopoldshall-Staßfurt (Erfinder: **Colin G. Fink** und **Pincus Deren**, New York), *Herstellung eines Rheniumüberzuges auf elektrolytischem Wege*, dad. gek., daß 1. durch ein von F-Verbb. freies Bad, in dem sich eine l. Re-Verb., z. B. $KReO_4$, u. ein anderer anorgan. oder organ. Elektrolyt, mit Ausnahme von Nitrat, z. B. H_2SO_4 neben dem als Kathode dienenden zu plattierenden Gegenstand befindet, bei einer p_H-Konz. von 0,3—3 u. einer Temp. zwischen 0—100° ein elektr. Strom gesandt wird, dessen kathod. Stromdichte 8—17 Amp/qdm beträgt; — 2. das Bad eine l. Re-Verb. u. SO_4-Ionen enthält u. die Elektroplattierung bei 25—40° u. einer p_H-Konz. von 0,7—1,2 durchgeführt wird; 3. bei einer p_H-Konz. von 0,9 eine Stromdichte von 10—16 Amp./qdm Kathodenoberfläche aufrecht gehalten wird; — 4. das Bad PO_4-Ionen enthält u. die p_H-Konz. ungefähr 1,7—2,3 beträgt; — 5. das Bad Oxalationen enthält u. die p_H-Konz. ungefähr 1,2—1,5 beträgt. Beispiel: 11 g $KReO_4$ u. 3,5 H_2SO_4 (D. 1,84) werden in 1000 qcm W. gel. p_H-Konz. 0,9, Temp. 25—45°, Stromdichte 10—14 Amp./qdm. Die Überzüge sind sehr viel härter als die übrigen Edelmetallplattierungen u. eignen sich daher besonders für Werkzeuge, Schmuckgegenstände, opt. Geräte, Türgriffe usw. (**D. R. P. 626 322** Kl. 48 a, vom 24/10. 1934, ausg. 24/2. 1936. A. Prior. 1/9. 1934.) MARKHOFF.

Evans Case Co., übert. von: **Alfred F. Reilly**, North Attleboro, Mass., V. St. A. *Elektrochemisches Verzierungsverfahren für Metalle* durch Aufbringen eines Cr-Überzuges auf die Metallfläche. In diesen Überzug wird das Muster mit Sticheln o. dgl. eingeritzt u. dann wird elektrochem. Au niedergeschlagen. Das Au haftet nur an den von Cr nicht bedeckten Stellen. (**A. P. 2 028 013** vom 11/3. 1935, ausg. 14/1. 1936.) BRAUNS.

Gal C. Grard, La corrosion en métallurgie. Paris: Berger-Levrault 1936. (XII, 348 S.) 50 fr.
[russ.] **Dmitri Mitrofanowitsch Tatartschenko**, Metallurgie des Gußeisens, Eisens u. Stahls. 4. umgearb. Aufl. Leningrad-Moskau: Onti 1936. (391 S.) Rbl. 4,50.

IX. Organische Industrie.

B. N. Rutowski, W. N. Karitschewa, T. P. Andrejewa, O. M. Klepikowa und **L. N. Mogilewkina**, *Über die Gewinnung von Campher aus Ofenterpentin.* Bei der Zerlegung des Ofenterpentins im Vakuum erhalten Vff. 40% des Terpentins als Pinenfraktion, welche ihrerseits in Fraktionen mit verschiedenen physikal. u. chem. Eigg. zerlegt werden kann, was besonders an den Ausbeuten bei der Bornylchloriddarst. zu sehen ist. Wird das Ofenterpentin zur Campherherst. nach der Bornylchlorid- oder der Tetrachlorphthalsäuremethode verarbeitet, so erreicht man, bezogen auf den Pinengeh. der Ausgangsstoffe, sehr schlechte Ausbeuten an Campher. Dagegen werden bei Anwendung der Isomerisationsmethode Ausbeuten erhalten, die den Ausbeuten beim Balsamterpentin nahestehen, wobei festgestellt wird, daß nicht nur die Pinenfraktion allein an der Bldg. des Isoborneols beteiligt ist. Der Verbrauch des Ofenterpentins für 1 Tonne Campher wird auf ca. 5 Tonnen geschätzt (gegenüber 2,8 Tonnen für Balsamterpentin). (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] 12. 1177—83. 1935.) V. FÜNER.

Standard Alcohol Co., V. St. A., *Herstellung von Isopropyläther* (II) aus Propylen (I) durch Einleiten desselben in H_2SO_4 von 70—85% oder H_3PO_4 von 90—100% bei verschiedenen Tempp. (75—125°) u. Drucken (3,5—7 at). Man kann auch I in H_2SO_4 von 75—85% bei Tempp. von 0—50° einleiten u. den Äther durch Erhöhen der Temp. auf 100—125° austreiben. Techn. Gase (Spaltgase) können ebenfalls angewandt werden. Die Absorption von I wird durch die Ggw. von II oder eines anderen hochmolekularen Äthers begünstigt. (**F. P. 793 482** vom 2/8. 1935, ausg. 25/1. 1936. A. Prior. 29/12. 1934.) KÖNIG.

Soc. Bombrini Parodi-Delfino, Italien, *Neue Abkömmlinge der Alkyltrimethylolmethane* (I). Nach der Gleichung

$$R\cdot C\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\\CH_2OH\end{cases} + 3(CH_3CO)_2O \longrightarrow R\cdot C\begin{cases}CH_2OCOCH_3\\CH_2OCOCH_3\\CH_2OCOCH_3\end{cases} + 3\,CH_3COOH$$

wobei R einen Alkylrest bedeutet, werden durch übliche Acetylierungsverff. *Alkyltrimethylolmethanacetate* hergestellt. Das *Triacetat* ist eine leicht gefärbte Fl. der D. etwa 1,1, Kp. etwa 400°, bzw. $Kp._{80}$ ungefähr 200°. Das durch Dest. erhaltene reine Prod. ist fast farblos. Die Stoffe sind wl. in k. W., l. in den üblichen organ. Lösungsmm., in Nitroglycerin, aromat. Nitrokörpern sowie Nitraten von I. Da sie überdies unentflammbar sind, dienen sie zum *Gelatinieren* von *Nitro-* u. *Acetylcellulosen*, zur Herst. von *Lacken, Filmen, plast. M.* u. zum *Phlegmatisieren* von *Sprengstoffen.* (**F. P. 793 590** vom 9/8. 1935, ausg. 27/1. 1936. It. Prior. 17/8. 1934.) DONAT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., übert. von: **Norman D. Scott** und **Virgil L. Hansley**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Hochmolekulare aliphatische Alkohole* erhält man bei der Red. der Ester von hochmolekularen Fettsäuren mit Alkoholen, insbesondere sekundären oder tertiären, u. Alkalimetallen, gegebenenfalls in Ggw. eines gegen Alkali inerten Lösungsm. (Xylol). Die Menge des aliphat. Alkohols beträgt 2 Mol auf 1 Mol einer Estergruppe. — *Methyllaurat* in Ggw. von Xylol mit tertiarem Butylalkohol u. fein verteiltem Na behandelt ergibt *Laurylalkohol* (88%). Ungesätt. Bindungen werden nur dann abgesätt., wenn erhöhte Mengen an Alkohol angewandt werden. Baumwollsamenöl (JZ. 110), wie oben behandelt, gibt eine Mischung von Alkoholen mit einer JZ. von 123. (**A. P. 2 019 022** vom 9/6. 1934, ausg. 29/10. 1935.) KÖNIG.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mj., Haag, übert. von: **Herbert Peter Augustus Groll** und **Henry William de Jong**, Emeryville, Cal., V. St. A., *Herstellung ungesättigter Aldehyde und Ketone* durch Oxydation ungesätt. primärer oder sekundärer Alkohole mit mindestens 4 C-Atomen im Molekül mittels O_2 in Ggw. eines Katalysators bei hohen Tempp. (300—550°). Der Oxydationskatalysator soll ein Element der *3. Reihe* des period. Systems sein. Die Alkohole können auch ein ungesätt. tertiäres C-Atom enthalten. — *2-Methylpropen-1-ol-3* mit Luft über akt. *Cu*-Katalysator bei 400° geleitet, ergibt *2-Methylpropen-1-al-3.* — *2-Methylbuten-1-ol-4* gibt bei 300° einen ungesätt. Aldehyd der vermutlichen Formel $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CHO$, Kp. 116—118°. — *Allylalkohol* gibt *Acrolein*; *2-Methylbuten-1-ol-3* gibt *2-Methylbuten-1-on-3*; *Phenylpropen-1-ol-3* ergibt *2-Methyl-3-phenylpropen-1-on-3*; Kp. etwa 200°; *Cinnamylalkohol*

wird in *Zimtaldehyd* übergeführt. (**E. P. 436 840** vom 10/4. 1935, ausg. 14/11. 1935. **F. P. 788 921** vom 17/4. 1935, ausg. 19/10. 1935. Beide: A. Prior. 18/4. 1935.) KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Kaliumformiat*(I). Ein Gemisch von K_2SO_4, z. B. 174 Teile, W., z. B. 1000 Teile u. $Ba(OH)_2$ oder BaS, z. B. 169,5 Teile BaS, wird bei erhöhter Temp., z. B. bei 150—160°, u. unter Druck mit CO, z. B. mit Generatorgas behandelt. Die Ausbeute an I beträgt 97% u. darüber. Von den Nebenprodd. wird H_2S gewonnen u. $BaSO_4$ in bekannter Weise wieder in BaS verwandelt. (**F. P. 794 100** vom 22/8. 1935, ausg. 7/2. 1936.) DONAT.

Union Carbide and Carbon Corp., New York, übert. von: **Henry L. Cox**, South Charleston, und **Paul S. Greer**, Charleston, W. Va., V. St. A., *Herstellung von Estern.* Unsubstituierte niedere Dialkyläther, wie *Diisopropyläther* (I) oder *Dibutyläther*, werden mit einer niederen aliphat. Monocarbonsäure, wie *Essigsäure* [Acetanhydrid (II) oder Eg.] in Ggw. starker, nicht flüchtiger Säuren, wie H_2SO_4, z. B. in Mengen von 2—4%, vorteilhaft unter Druck, auf Tempp. oberhalb des Kp. der Rk.-Mischung erhitzt u. der Ester wird abgetrennt. Die Säure wird zweckmäßig im Überschuß verwendet, z. B. 9 Mol auf 1 Mol Äther. — 950 ccm I u. 3000 ccm II werden mit 13 ccm konz. H_2SO_4 zum Sieden erhitzt u. nach 6—15 Stdn. die bei 86—88° übergehenden Dämpfe von *Isopropylacetat* aufgefangen. In ähnlicher Weise erhält man *Butylacetat.* (**A. P. 2 030 835** vom 26/10. 1934, ausg. 11/2. 1936.) DONAT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Harold S. Holt**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Propionsäureestern.* Mehrwertige Ätheralkohole, in denen kein C an mehr als 1 O-Atom direkt gebunden ist, wie Polyglykole, z. B. *Diäthylenglykol* (I), *Triäthylenglykol*, werden mit genügend *Propionsäure* (II) erhitzt, um alle OH-Gruppen zu verestern. Dabei wird das entstehende W. entfernt, bis die Esterbldg. im wesentlichen beendet ist. — 106 g I, 175 g II, 100 g Toluol u. 1 ccm H_2SO_4 werden unter Entfernung des gebildeten W. zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung hat das *Diäthylenglykoldipropionat* den $Kp._{40}$ 165—170°. In ähnlicher Weise erhält man *Triäthylenglykoldipropionat*, $Kp._{30}$ 195—200°, *Pentaerythrittetrapropionat*, schwach gefärbte Fl., $Kp._{10}$ über 200°, *1,1,1-Trimethylolpropantripropionat*, wasserhelle Fl., $Kp._{10}$ über 200°. Die Prodd. sind bei der Herst. von *Celluloseabkömmlingen* verwendbar. (**A. P. 2 031 603** vom 3/5. 1932, ausg. 25/2. 1936.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Guanyl- und Biguanylverbindungen.* Primäre u. sekundäre aliphat. *Amine* mit 10—16 C-Atomen werden mit *Cyanamid* (I), *Dicyandiamid* (II) oder mit *Alkyl-* oder *Aralkylisoharnstoffäthern*, *Isothioharnstoffen*, *Guanylisoharnstoff* oder *Guanylisothioharnstoff* bzw. den Salzen dieser Verbb. in Rk. gebracht. Man erhält Guanyl- u. Biguanylverbb., in denen ein Guanyl-C-Atom mit dem aliphat. Rest durch eine Iminogruppe verbunden ist. Ferner erhält man Guanyl- oder Biguanylverbb., in denen der höhermolekulare aliphat. Rest an ein Guanyl- bzw. Biguanyl-C-Atom äther- oder thioätherartig gebunden ist, indem man 10—16 C-Atome enthaltende aliphat. *Alkohole* oder *Mercaptane* mit den genannten Verbb. oder ihren Salzen umsetzt. Man erhält die neuen Verbb. auch, wenn man reaktionsfähige Ester höhermolekularer aliphat. Alkohole, z. B. mit halogenierten Säuren oder aromat. Sulfonsäuren, auf *Guanidin*, *Biguanid*, *Thioharnstoff* u. *Guanylthioharnstoff* oder ihre Salze einwirken läßt. Endlich kann man auch NH_3, Amine oder *Guanidine* auf *Cyanamide* oder *Rhodanide*, die einen aliphat. Rest mit 10 bis 16 C-Atomen enthalten, einwirken lassen. Im höhermolekularen aliphat. Rest können NH_2-, OH- u. Alkoxygruppen als Substituenten enthalten sein. Er kann auch durch O, S, NH oder durch einen cycl. Rest in der Kette unterbrochen sein. Ein cycl. Rest kann auch den Guanylrest u. den höhermolekularen aliphat. Rest verbinden. Die anderen Aminogruppen des Guanyl- oder Biguanylrestes können durch Alkylgruppen substituiert sein. Die Verfahrensprodd. dienen als *Schädlingsbekämpfungs-*, *Desinfektions-* u. *Konservierungsmittel.* — Z. B. werden 18,5 *n-Dodecylamin* (III), 10 ccm A. u. 18,5 *S-Äthylisothioharnstoffhydrobromid* 6 Stdn. auf dem W.-Bad erhitzt. Es entsteht *n-Dodecylguanidinbromhydrat*, F. 82° aus A.-Ä. — Hieraus *n-Dodecylguanidin*, F. 96° aus Bzl.-PAe.-Gemisch. — *Dodecylisoharnstoffhydrochlorid*, F. 93° aus A.-Acetongemisch, aus *Dodekanol*, I u. *Cyanamiddihydrochlorid.* — Hieraus *Dodecylisoharnstoff*, F. 78° aus Ligroin. — *S-Dodecylisothioharnstoffhydrobromid*, F. 111° aus Aceton mit A., aus Thioharnstoff (IV) in A. u. *Dodecylbromid.* Hieraus über die freie Base vom F. 82° das *Hydrochlorid*, F. 133°. — Analog *S-Decylisothioharnstoffhydrobromid*, F. 99°, u. *S-Dodecyl-N-methylisothioharnstoff.* — *Dodecylbiguanid*, F. 96°, aus III u. *S-Äthyl-*

guanylisoharnstoffhydrobromid, F. 164°, mit etwas W. *Cu-Salz*, F. 219°. — *S-Dodecylguanylisothioharnstoffhydrobromid*, F. 140°, aus *Guanylthioharnstoff* u. Dodecylbromid in A. durch Fällung mit Ä. — *S-Dodecoxymethylisothioharnstoffhydrochlorid*, F. 134°, aus IV mit *Dodecylchlormethyläther* in Aceton. — *Dodecylthioäthylguanidinhydrobromid*, F. 58° aus Ä., aus *Aminoäthyldodecylsulfid* (V) u. *S-Äthylisothioharnstoffhydrobromid*. — *Dodecylthioäthylbiguanidhydrobromid*, F. 90° aus Ä., aus V u. *S-Äthylguanylisothioharnstoffhydrobromid*. — *3-Biguanidinphenyldodecyläther*, F. 175° aus A.-Ä., aus *m-Aminophenyldodecyläthcrhydrochlorid* (VI) u. Dicyandiamid in W., *Dihydrochlorid*, F. 207°. VI, F. 115°, wird erhalten durch Red. des *m-Nitrophenyldocecyläthers*, F. 43°, zur freien Base, F. 63°, u. Umsetzung mit HCl. (**F. P. 788 429** vom 14/12. 1934, ausg. 10/10. 1935.) EBEN.

Imperial Chemical Industries Ltd. und **Nicholas Bennet**, England, *Trennen des p-Dichlorbenzols* (I) *vom o-Dichlorbenzol* durch Behandeln der Mischung in der Kälte (<15°) mit *Chlorsulfonsäure* u. Abtrennen des I vom o-Dichlorbenzolsulfochlorid nach bekannten Methoden, z. B. fraktionierte Dest. (**E. P. 440 205** vom 22/6. 1934, ausg. 23/1. 1936.) KÖNIG.

M. K. Besubetz, U.S.S.R., *Darstellung von Dinitrostilbendisulfonsäure* (I). In eine wss. Lsg. des Na-Salzes der p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure (II) wird nach Zusatz von 7—9 Mol NaOH auf 1 Mol II bei 40—55° 1,1 Mol Cl eingeleitet. — 21,3 g II werden in 780 ccm einer verd. Na_2CO_3-Lsg. gel., filtriert u. bei 42—45° mit 104 g NaOH versetzt. In diese Lsg. werden innerhalb von 4 Stdn. 8,25 g Cl eingeleitet. Nach Beendigung der Cl-Einleitung wird die Rk.-Mischung auf 55° erwärmt u. bis zum Verschwinden des Cl-Geruchs auf dieser Temp. gehalten. Hierauf wird die Mischung auf 15° abgekühlt u. durch Zusatz von NaCl das Na-Salz der I ausgesalzen. Ausbeute 25—30 g. (**Russ. P. 44 205** vom 8/1. 1930, ausg. 30/9. 1935.) RICHTER.

M. N. Basirin, U. S. S. R., *Reduktion von Nitroaminoäthoxyacridin* (I). Die Red. erfolgt mit Eisenspänen u. HCl in Ggw. von Nitraten. — 30 g I werden mit 750 ccm W., 90 g Eisenspänen, 18 ccm techn. HCl u. 1,5 g KNO_3 vermischt u. erwärmt. Nach Beendigung der Rk. wird filtriert u. das Filtrat mit NaCl ausgesalzen. Hierbei scheidet sich das salzsaure *Diaminoäthoxyacridin* aus, das mit HCl gewaschen wird. Mit NaOH wird die freie Base erhalten, die mit Aktivkohle gereinigt werden kann. (**Russ. P. 44 555** vom 16/7. 1934, ausg. 31/10. 1935.) RICHTER.

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

A. A. Morosow, *Die konduktometrische Methode zur Bestimmung von Aminofarbstoffen*. Entgegen den Literaturangaben verbraucht *p-Phenylendiamin* („Ursol D"), I, bei der konduktometr. Titration nur 1 Mol HCl. Die mittels H_2O_2 erhaltenen braunen Oxydationsprodd. von I lösen sich in überschüssigem HCl u. die Titration zeigt keinen Verlust von NH_2-Gruppen an. Daraus ergibt sich die Möglichkeit zur Regeneration verbrauchter Farbbäder. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 1262—69. Moskau.) BERSIN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Alexander J. Wuertz**, Carollville, und **William Dettwyler**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Chlorbenzoylaminoanthrachinone* erhält man durch Chlorierung von *1-Benzoylamino-8-chloranthrachinon* (I) bzw. *1,8-Dibenzoylaminoanthrachinon* (II) in reiner Form u. hoher Ausbeute in Nitrobenzol u. anderen hochsd., inerten Lösungsmm. in Ggw. von CH_3COOH (III), sowie säurebindender Mittel, wie Na-, K-Acetat. Es entstehen aus I die 4,8- u. 4,5,8-, aus II die 4- u. 4,5-Chlorverbb. — Z. B. werden 50 (Teile) II in 250 Dichlorbenzol verteilt, mit 250 III u. 25 geschmolzenem CH_3COONa unter Einleitung von Cl_2 auf 95° erwärmt. Gelbe Nadeln von *1,8-Dibenzoyldiamino-4-chloranthrachinon*. Die Benzoylierung der Aminogruppen kann mit der Chlorierung verbunden werden; hierzu eignen sich außer *Benzoylchlorid* selbst auch *Chlor-, Methyl-, Nitrobenzoylchlorid*; man kann die Aminogruppen auch durch andere Säurereste, z. B. den Acetylrest, substituieren. — *Zwischenprodd. für die Farbstoffherst.* (**A. P. 2 019 837** vom 22/6. 1934, ausg. 5/11. 1935.) DONLE.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Oxyalkylaminobenzole*. Vgl. E. P. 409 237; C. **1934**. II. 1849, — D. R. PP. 610 798 u. 610 799; C. **1935**. II. 2450. Nachzutragen ist: Aus *1-(β,γ-Dioxypropylamino)-3-chlorbenzol* u. *Äthylenoxyd* (6 Stdn.,

170—180°) das *1-(Oxyäthyl-β,γ-dioxypropylamino)-3-chlorbenzol*, Kp.$_1$ 227—230°. — Für *1-(γ-Methoxy-β-oxypropyloxyäthylamino)-3-chlorbenzol* ist in Schwz. P. 179 952 der Kp.$_2$ 205—210° angegeben statt früher (E. P. 409 237) Kp.$_{12}$ 205—210°. (**Schwz. PP. 179 952—179 954** vom 10/11. 1933, ausg. 16/12. 1935. D. Prior. 15/2. 1933 bzw. 24/12. 1932. **Zus. zu Schwz. P. 173 413; C. 1935. I. 4465.**) Altpeter.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Monoacylbiurete.* Cycl. Carbonsäureamide, z. B. *Benzamid* (I), *Toluylsäureamide, Chlor-* u. *Methoxybenzamide,* sowie die *Amide* der *Pyridin-* u. *Chinolincarbonsäuren,* der *Phthalsäuren* u. der *Diphenylcarbonsäuren* werden mit *Allophenylchlorid* (II) in der Wärme zu den betreffenden Monoacylbiureten umgesetzt. Letztere werden durch alkal. Ringschluß in *Diketotriazine* übergeführt, die ihrerseits zur Herst. von *Farbstoffen* dienen. Die Biuretherst. findet, gegebenenfalls in Ggw. von Alkali oder von Cu-Salzen, entweder bei der Schmelztemp. der Komponenten oder in Ggw. von Lösungsmm., z. B. Bzl., Toluol, Chlorbenzolen oder Nitrobenzol in der Wärme statt. — Z. B. werden 61 II u. 61 I in 250 Monochlorbenzol gel., unter Rühren auf 80—90° bis zum Aufhören der HCl-Entw. erhitzt. Nach Abkühlung wird darauf filtriert, mit A. gewaschen u. getrocknet. Man erhält in guter Ausbeute *Benzoylbiuret,* F. 214—215°. — *2-Phenyl-4,6-diketo-1,3,5-triazin,* F. 283 bis 284°, aus dem vorigen mit wss. NaOH in der Wärme. — *p-Toluylbiuret,* aus *p-Toluylamid* mit II in Dichlorbenzol bei 70—80°. — Hieraus *2-p-Tolyl-4,6-diketo-1,3,5-triazin,* F. 309°, mit wss. KOH. — Analog *p-Chlorobenzoylbiuret,* F. 216° aus Pyridin, aus *p-Chlorbenzamid* mit II in Monochlorbenzol bei 90—100°. — Hieraus mit 5%ig. NaOH bei 80° *2-(4'-Chlor)-phenyl-4,6-diketo-1,3,5-triazin,* F. 308°. — *Cinnamoylbiuret,* F. 218 bis 219° aus wss. Pyridin, durch Erhitzen von *Zimtsäureamid* mit II in Trichlorbenzol zuerst 4 Stdn. auf 60—70°, dann 12 Stdn. auf 70—90° u. zuletzt auf 90—100° unter Rühren. (**F. P. 790 454** vom 4/5. 1935, ausg. 21/11. 1935. D. Prior. 9/5. 1934.) Eben.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Allophanylderivate.* Zu F. P. 790 454 (vgl. vorst. Ref.) ist nachzutragen, daß aus *Monophenylharnstoff* u. *Allophanylchlorid* (I) in Monochlorbenzol bei 60—80° *Phenylallophanylharnstoff,* F. 196—197° aus wss. Pyridin, entsteht. — Analog *Allophanylurethan,* F. 189—190° unter Zers., aus *Urethan* u. I in Monochlorbenzol bei 90—100°. (**E. P. 439 380** vom 10/9. 1934, ausg. 2/1. 1936.) Eben.

Celanese Corp. of America, Del., V. St. A., übert. von: **Henry Charles Olpin**, Spondon bei Derby, England, *ar-N-(nitrophenyl)-tetrahydronaphthylamine* erhält man durch Kondensieren von *ar-Tetrahydro-α-* oder *-β-naphthylaminen,* auch ihren Monoalkyl- oder Acylderivv., mit nitrierten aromat. Verbb., die mindestens 1 bewegliches Cl-Atom enthalten (z. B. *2-Nitrochlor-, 2-Nitrobrom-, 2,4-Dinitrochlor-, 2,5-Dichlornitrobenzol* (I), *2,4-Dinitrochlorbenzol-6-carbon-* oder *-sulfonsäure*). Beispiele: 147 (Teile) *ar-Tetrahydro-α-naphthylamin* werden in 1000 A. gel., mit 202 *2,4-Dinitrochlorbenzol* u. 82 wasserfreiem CH_3COONa 1—1½ Stdn. gekocht. *ar-N-(2,4-Dinitrophenyl)-tetrahydro-α-naphthylamin,* orangerote Krystalle, F. 127—128° (unkorr.). — Aus *ar-Tetrahydro-β-naphthylamin* u. I *ar-N-(2-Nitro-4-chlorphenyl)-tetrahydro-β-naphthylamin,* rotbraune Krystalle vom F. 124—125° (unkorr.). — Weiter sind genannt: *ar-N-(2,4-Dinitrophenyl)-tetrahydro-β-naphthylamin* u. *ar-N-(2,4-Dinitro-6-sulfophenyl)-tetrahydro-α-naphthylamin.* — Die Prodd. eignen sich besonders zum *Färben* von aus Cellulosederivv. gewonnenen Fasern u. werden als Lsgg., gegebenenfalls ihrer Salze, in W. u. anderen Lösungsmm. oder als Suspensionen, die auch Dispergiermittel u. Schutzkolloide enthalten können, verwendet. (**A. P. 2 026 748** vom 25/1. 1930, ausg. 7/1. 1936. E. Prior. 12/3. 1929.) Donle.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Louis S. Bake**, Pennsgrove, N. J., *Leukoverbindungen, insbesondere des Indigos.* Zu einer neutralen oder schwach sauren Suspension von Indigo in W. gibt man Zn-Staub u. leitet SO_2 ein, das gebildete Zn-Hydrosulfit liefert die Leukoverb. u. $Zn(HSO_3)_2$, die beide unl. ausfallen, beim Behandeln des Nd. mit H_2SO_4 geht Zn in Lsg., während die Leukoverb. von der Fl. getrennt wird. In manchen Fällen setzt man der Indigosuspension einen Aktivator, wie NH_4Cl, $ZnCl_2$, zu. In eine Suspension von Indigo in W. leitet man SO_2, gibt dann mit W. angeschlämmtes Zn zu u. erwärmt auf etwa 70°, hierauf läßt man eine 30%ig. H_2SO_4 zulaufen, rührt bis zur Beendigung der Red. u. filtriert die Leukoverb. u. wäscht $ZnSO_4$ frei. In ähnlicher Weise reduziert man Flavanthron u. Pyranthron. (**A. P. 2 027 144** vom 27/2. 1930, ausg. 7/1. 1936.) Franz.

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

H. C. F. Randall, *Gegenwartsprobleme in der Anstrichfarbenherstellung.* Beim Farbenreiben befindet sich das Material zwischen zwei Flächen von geeigneten Abmessungen; dabei spielen Viscosität des Bindemittels, Grenzflächenspannung zwischen Pigment u. Bindemittel sowie der Reibungswiderstand des Pigments eine Rolle. Ähnlicher Natur wie beim Farbenreiben sind die wirksamen Faktoren bei der Viscositätsbest. von dünnen Farbfilmen. Da es für die Praxis auf die Konsistenz des Anstrichmaterials in dünner Schicht während des Streichens oder Spritzens ankommt, wurde ein Konsistenzmesser ausgearbeitet, der im Prinzip einen dünnen Farbfilm benutzt, welcher zwischen zwei konzentr. Zylinder eingeschlossen ist. Neue Verff., die bereits auf anderen Gebieten benutzt werden, können auch auf Pigmentvermahlung u. Farbenreiben angewendet werden. So kann man in einem Druckluftstrom Pigmentteilchen aufeinander treffen lassen; beim Farbenreiben kann man zwei Ströme von Pigment in Öl oder sonstigem Bindemittel zusammenprallen lassen. (Oil Colour Trades J. **89**. 947—50. 20/3. 1936.) Scheifele.

Otto Jordan, *Neuere Farbenbindemittel.* Für den Pinselanstrich werden die trocknenden Öle so lange unentbehrlich bleiben, als es keine künstlichen Bindemittel gibt, die sich leicht verstreichen lassen u. dann durch Oxydation, Polymerisation oder Kondensation unl. werden u. dabei die Elastizität, Haftfähigkeit u. Haltbarkeit der Filme aus trocknenden Ölen besitzen. Die Verarbeitung von Holzöl kann man durch Zusätze von Alkylphenolharzen vereinfachen. Durch Eindicken u. Blasen von Leinöl sucht man die rasche Trockenfähigkeit von geblasenem Öl mit der Haltbarkeit von Standöl zu vereinigen. Von den mit Maleinsäure behandelten Harzestern können einige zu schnelltrocknenden, lichtbeständigen Öllacken verarbeitet werden. Ein anstrichtechn. wichtiges Kautschukderiv. ist der Chlorkautschuk. Weitere Angaben über Alkydharze, Alkylphenolharze, Harnstoff-Formaldehydharze, cycl. Ketone u. Vinylharze. (Oil Colour Trades J. **89**. 952—55. 20/3. 1936.) Scheifele.

H. W. Chatfield, *Metallseifen.* I. *Die Funktion der Metallseifen in Anstrichfarben und Lacken.* Herst. u. Eigg. der Metallseifen. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. **6**. 70—72. März 1936.) Scheifele.

J. Stewart Remington, *Der Anstrich von verzinktem Eisen.* Vor dem Anstrich natürliche Aufrauhung der Metalloberfläche durch mehrmonatige Bewitterung oder künstliche Aufrauhung mit einer Mischung aus 60 (Vol.-Teilen) Spiritus, 30 Toluol, 5 CCl_4 u. 5 HCl. Als Grundierung hat sich neben Bleimennige eine Zinkstaub-Zinkoxydfarbe bewährt u. als Deckanstrich bleiweiß- u. bleihaltige Zinkoxydfarbe. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. **6**. 94—95. März 1936.) Scheifele.

Shigeyoshi Oshima, *Untersuchung von anwuchsverhindernden Farben.* (Vgl. C. **1936**. I. 3757.) Kombinationen von Quecksilber u. Kupfer werden schon seit Jahren als Giftstoffe in anwuchsverhindernden Schiffsbodenfarben benutzt. Es wurde geprüft, ob auch Quecksilber allein eine solche Wrkg. ausübt. Im Hafen von Osaka ausgesetzte Anstrichproben enthielten als Giftstoffe die Oxyde, Oxychlorid, Arsenat, Sulfocyanid, Phosphat u. Chlorid von Hg. Nach 4—6 Monaten waren die Anstriche schon weitgehend zerstört, so daß anzunehmen ist, daß Hg allein keine Giftwrkg. gegenüber den Anwuchsstoffen ausübt. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **38**. 664 B. Nov. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) Scheifele.

Arthur Jones, *Emailfarben für Kühlschränke.* Der Kühlschrankanstrich muß mechan. Beanspruchung, Kälte u. Einw. von Milchsäure, Fetten usw. aushalten, ferner muß er geruch- u. geschmacklos sein u. darf bei den Nahrungsmitteln keinen Nachgeschmack hervorrufen. Große Kühlschränke aus Holz werden vielfach noch mit Zinkweiß-Lithoponeölfarbe grundiert u. mit schnelltrocknender Kunstharz-Ölemail überstrichen. Kleine Metallkühlschränke wurden bisher mit Kunstharz-Öllackfarbe grundiert u. mit Celluloselackfarbe, die nachträglich poliert wurde, überzogen. Neuerdings verwendet man Kunstharzlacke aus Harnstoff- u. Glyptalharzen, vielfach mit Zusatz von etwas Phenolharz, die bei niedrigen Ofentempp. gebacken werden. Für Grundierung u. Voranstrich können Kombinationen von Glyptalharz mit trocknenden Ölen benutzt werden, da hier ein geringes Ölgilben beim Einbrennen nicht stört u. es vor allem auf gute Haftfähigkeit ankommt. (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. **6**. 78—79. März 1936.) Scheifele.

Thos. H. Durrans, *Der Jahresfortschritt in Lösungs- und Weichmachungsmitteln.* (Vgl. C. **1936**. I. 2449.) (Chem. Age **33**. 606—07. 28/12. 1935.) Pangritz.

H. Wolff, *Beitrag zum Problem des Molekulargewichts von Standölen (Auswertung von Viscositätsmessungen).* (Vgl. C. **1936**. I. 1991.) Bezugnahme auf die Arbeit von Fonrobert u. Wachholtz (C. **1935**. II. 1628). (Fettchem. Umschau **43**. 10. Jan. 1936.) Schönfeld.

Beck, Koller & Co., Inc., übert. von: **Wilhelm Krumbhaar**, Detroit, Mich., V. St. A., *Polymerisieren von fetten Ölen*, wie Leinöl, nach Zusatz elektr. zerstäubter Schwermetalle, wie Co, Fe, Mn u. a., die in einer organ. Fl. dispergiert wurden, welche sich mit dem Öl gut mischt. Beispiel: Co wird in Butanol elektr. dispergiert u. in Mengen von 0,01% Leinöl zugesetzt. Das Leinöl wird dann mehrere Stdn. bei 530° F im CO_2-Strom verdickt. (**A. P. 2 024 103** vom 24/10. 1934, ausg. 10/12. 1935.) Brauns.

François Dènes, Frankreich, *Herstellung von Standöl durch Erhitzen von chinesischem Holzöl.* Da das Holzöl bei hohen Tempp. leicht geliert, wird es durch serpentinartig gekrümmte Rohrschlangen geleitet, deren einer Teil in einem auf 330—315° erhitzten Bad liegt u. deren anderer Teil schnell abgekühlt wird. (**F. P. 792 912** vom 25/7. 1935, ausg. 13/1. 1936.) Brauns.

E. H. Sheldon & Co., übert. von: **Lewis Edgar Munz**, Muskegon, Mich., V. St. A., *Überzugsmasse* aus Akajunußöl behandelt mit HCHO u. gemischt mit einem synthet. trocknenden Öl aus einem Polymerisationsprod. des Divinylacetylens mit Zusatz von Kunstharz. Die M. wird auf Metall aufgetragen u. bei 120° F getrocknet. (**A. P. 2 030 709** vom 9/2. 1933, ausg. 11/2. 1936.) Brauns.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin (Erfinder: **Hermann Burmeister**, Ludwigshafen a. Rh.), *Überziehen von Füll- und Faserstoffen mit Harzen aus aromatischen Aminen und Aldehyden*, 1. dad. gek., daß härtbare Harze aus aromat. Aminen u. Aldehyden, insbesondere Aminobenzylphthalsäureesterharze, in Lsg. durch Erhitzen bis zu einer solchen Viscosität vorpolymerisiert werden, daß ein Eindringen der Harzlsg. in die porösen Träger nur noch oberflächlich stattfindet. — 2. dad. gek., daß bei 50%ig. Harzlsgg. die Polymerisation bis zu einer Viscosität von 25 Englergraden bei 20° vorgenommen wird. — Die Behandlung in der Heißpresse ist also nur noch eine endgültige Homogenisierung bzw. eine letzte Formgebung. (**D. R. P. 625 003** Kl. 39b vom 26/9. 1933, ausg. 1/2. 1936.) Sarre.

Beck, Koller & Co., Inc., übert. von: **Wilhelm Krumbhaar**, Detroit, Mich., V. St. A., *Herstellung von Trockenmitteln für Lacke* durch Ausfällen eines Metallhydroxyds, z. B. $Co(OH)_2$, bei Zimmertemp. in nicht oxydierender Atmosphäre u. Dispergieren des Nd. in Öl, sowie anschließendes Umsetzen bei 400° F mit Harz-, Naphthen- oder seifenbildenden Fettsäuren u. deren Glyceriden. (**A. P. 2 025 870** vom 24/10. 1934, ausg. 31/12. 1935.) Brauns.

Bakelite Ltd., London, England (Erfinder: **Walter Renquist Marshall**, New Jersey, V. St. A., *Kunstharze. o-Phthalylchlorid* (I) oder *-bromid* werden mit Alkyl- oder Aralkylestern der o- oder p-Oxybenzoesäure, z. B. *Salicylsäuremethylester* (II) oder die entsprechenden *Äthyl-*, *Butyl-* u. *Benzylester*, zuerst bis zum Aufhören der HCl-Entw. auf oberhalb 100° erhitzt, worauf dann im Vakuum bei 200—300° unerwünschte Bestandteile der Rk.-M. abgetrieben werden. Die Prodd. dienen als Zusatz zu *Nitrocelluloselacken.* — Z. B. werden 203 I mit 304 II am Rückflußkühler auf 130 bis 150° erhitzt, bei welcher Temp. HCl-Entw. beginnt. Die Temp. wird innerhalb von 1—2 Stdn. auf 225—250° gesteigert. Dann wird bei 5—15 mm Hg dest., bis die Temp. von 300° erreicht ist. Es entsteht hierbei ein gelbliches Hartharz. Als Beschleuniger der Rk. kann *Cu* sowie $CuCl_2$, zugesetzt werden. Ebenso kann ein Teil des Esters durch *Phenol* ersetzt werden. (**Aust. P. 22 923/1935** vom 6/6. 1935, ausg. 9/1. 1936. A. Prior. 22/6. 1934.) Eben.

Canadian General Electric Co., Ltd., Toronto, Ontario, Canada, übert. von: **Roy H. Kienle**, Schenectady, New York, V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte.* Fettsäuren trocknender Öle werden mit Glycerin zu Monoglyceriden umgesetzt. Diese werden dann in Mischung mit trocknenden Ölen mit mehrbas. Säuren kondensiert. Vor beendeter Verharzung wird noch eine weitere Menge des trocknenden Öls zugesetzt. (**Can. P. 349 908** vom 14/9. 1929, ausg. 30/4. 1935.) Eben.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **William Baird**, **Rowland Hill** und **Eric Everard Walker**, Manchester, Lancaster, England, *Harzartige Kondensationsprodukte.* Glycerin, Phthalsäureanhydrid, Leinölfettsäuregemisch u. ein trocknendes Öl werden bei gewöhnlicher Temp. zu einer homogenen Mischung

vereinigt u. darauf durch Erhitzen kondensiert. (**Can. P. 350 438** vom 23/1. 1930, ausg. 21/5. 1935.) EBEN.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **George de Witt Graves**, Wilmington, Del., V. St. A., *Plastische Cellulosederivatmasse*, enthaltend die Carbonsäureester des Lauryläthers mehrwertiger Alkohole, z. B. das Acetat des m-Lauryläthers des Äthylenglykols (I). Beispiel: 25 (Teile) Cellulosenitrat, 10 I, 3 Albertolharz u. 100 Lösungsmm. (**A. P. 2 025 048** vom 7/7. 1934, ausg. 24/12. 1935.) BRAUNS.

Richardson Co., Lockland, übert. von: **Harry C. Fisher**, Norwood, O., V. St. A., *Plastische Masse*. Geschmolzener Asphalt wird mit Faserstoffen vermischt. Während die M. heftig umgerührt wird, wird ihr W. zugesetzt, wobei eine Zerteilung derselben in mit Bitumen umhüllte Fasern stattfindet. Die M. kann unter Druck verformt werden. (**A. P. 2 023 675** vom 25/5. 1929, ausg. 10/12. 1935.) HOFFMANN.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

O. Munerati, *Das Problem des Motorspiritus und die Zuckerrübe*. Zur Herst. von Spiritus ist neben Mais, Reis, Johannisbrot, Sorghum u. Kartoffeln auch die Zuckerrübe sehr gut brauchbar. — Einige Bemerkungen über die Zuckerindustrie u. den Rübenanbau in Italien. (Ind. saccarif. ital. **28**. 488—96. 1935.) TAEGENER.

E. Parisi, *Eine vernachlässigte Industriepflanze: die Zuckerhirse*. Die Zuckerhirse kann zur Herst. von Zucker, Sirup u. Spiritus mit Vorteil verwendet werden. Je nach Sorte, Witterungs- u. Bodenkulturverhältnissen enthält sie 13—26% Zucker. Es können 50—60 dz Zucker pro ha geerntet werden. (Ind. saccarif. ital. **28**. 497—508. 1935.) TAEGENER.

Cesare Grossi, *Das Verhalten der Zuckerhirse bei der Arbeit auf der Diffusion*. Der Diffusionssaft hatte 16,82% Zucker bei 21,7° Brix u. einem p_H = 5,4. Vf. zieht die Mühlenarbeit bei der Verarbeitung von Zuckerhirse in Erwägung. (Ind. saccarif. ital. **28**. 542—44. Nov. 1935.) TAEGENER.

H. Claassen, *Bemerkungen zu neueren Versuchen über den Wärmeübergang in Verdampfern*. (Zbl. Zuckerind. **43**. 852—53. 12/10. 1935.) TAEGENER.

W. Paar, *Über die beim Verdünnen von Zuckerlösungen eintretende Kontraktion*. Beim Auflösen von Zucker in W. sowie beim Verdünnen einer wss. Zuckerlsg. tritt Vol.-Kontraktion ein. Vf. hat eine Tabelle zusammengestellt, aus der die Kontraktion für jede Verdünnung von 5 zu 5° abgelesen werden kann; sie ist aus der DOMKEschen Tabelle berechnet. Die Angaben beziehen sich nicht auf wahre ccm, sondern auf MOHRsche ccm (20°). Die beim Verdünnen unreiner Zuckerlsgg. eintretende Kontraktion weicht von der beim Verdünnen einer reinen Zuckerlsg. von gleicher D. sich ergebenden Kontraktion erheblich ab. Sie ist größer. In einer anderen Tabelle sind die Differenzen angegeben, deren Höhe durch die D., Reinheit der betreffenden Lsg. u. die Zus. der darin enthaltenen Nichtzuckerstoffe bedingt ist. (Dtsch. Zuckerind. **60**. 997—98. 23/11. 1935.) TAEGENER.

P. Smit, *Ein neues Verfahren zur Herstellung von Glucose*. Dieses Verf. der SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE ACTIVIT, Amsterdam, benutzt Entfärbungskohle (Activit), welche die zu ihrer Herst. verwendete H_2SO_4 noch enthält. Die Säure dient zur Hydrolyse der *Stärke*. Die Entfärbungskohle adsorbiert alle Farbstoffe u. Verunreinigungen in statu nascendi. Die Neutralisation erfolgt mit $Ba(OH)_2$. (J. Fabricants Sucre **76**. 680—84. 1935.) TAEGENER.

Eugen Schapiro, *Neue Methode zur Bestimmung der Saccharose (insbesondere geringer Mengen) in Gemischen mit reduzierenden Zuckern*. Die Methode geht von der Tatsache aus, daß Saccharose Alkalien gegenüber sehr resistent ist. Vf. arbeitet unter solchen Rk.-Bedingungen, die eine vollständige Zerstörung der reduzierenden Begleitzucker bei gleichzeitiger Schonung der Saccharose gewährleisteten (Ersatz von Erdalkali durch NaOH). Genaue Angabe der Arbeitsvorschrift. (Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. **86**. 1—5. Jan. 1936.) TAEGENER.

Eugen Schapiro, *Die Bestimmung von Fructose, Glucose, Saccharose und Maltose in Gemischen miteinander. (Ein neues Analysenschema.)* Fructose, Saccharose u. Maltose werden direkt bestimmt, Glucose wird aus der Differenz berechnet. Angabe eines Analysenschemas. (Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. **86**. 6—7. Jan. 1936.) TAEGEN.

Gustave T. Reich, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Gewinnung von Pflanzengummi, Säuren, Kalisalzen, sowie anderen Nichtzuckerstoffen aus Rüben- oder Rohrzucker ent-*

haltenden Flüssigkeiten, wie Melasse, Sirup oder Fruchtsäfte, oder aus zuckerhaltigem Material, wie Malz, durch Extraktion mit *Isopropylalkohol* (I) oder einem Gemisch von *Äthyl-* und *Isopropylalkohol*. — 1000 (Gallonen) *Melasse* werden mit 600 W. verd. u. 400 I zugesetzt. Dabei scheidet sich der größte Teil der Ca-Salze u. anderer Verunreinigungen aus. Anschließend werden zu der gereinigten Lsg. 400—3000 I zugefügt. Dabei findet Schichtenbldg. statt. Die obere alkoh. Schicht wird eingedampft u. der Rückstand durch Auswaschen von den anhaftenden Zuckermengen befreit. (A. PP. **2 022 093** vom 14/7. 1932, ausg. 26/11. 1935, u. **2 022 824** vom 14/7. 1932, ausg. 3/12. 1935.) M. F. Müller.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

E. G. Bayfield, *Weichwinterweizenuntersuchungen.* III. *Die Wirkung einiger Faktoren, die Viscosität und Protein beeinflussen.* (II. vgl. C. **1934**. II. 1044.) Die Unterschiede in der Kleberqualität sind durch Best. der Viscosität nur bei Vergleich verschiedener Weizensorten gut meßbar. Düngung mit N, K u. P ergab verminderten Proteingeh. im Weizen. Bei Zusatz von $KBrO_3$ zum Mehl zeigten die Gebäckvoll. größere Abhängigkeit von der Menge als von der Qualität der Mehlproteine. (Cereal Chem. **12**. 1—16. 1935. Wooster, Ohio, Ohio Agricultural Experiment Station.) Haevecker.

E. G. Bayfield, *Weichwinterweizenuntersuchungen.* IV. *Einige Faktoren, die Verschiedenheiten in der Schrotgärzeit verursachen.* (III. vgl. vorst. Ref.) Je kleiner der Durchmesser des Gärgefäßes ist, u. je leichter der Teigball am Glase hängen bleiben kann, um so größer wird die Gärzeit. Die gleiche Wrkg. hat fallender Durchmesser der Teigkugel u. W.-Geh. im Schrot. Das Alter der Schrote hat auf die Gärzeit nur geringen Einfluß. Ein mittelfein gemahlener Schrot gibt die besten Resultate. Wärmebehandlung der Schrote führt zu höheren Gärzeiten. (Cereal Chem. **12**. 559—68. Nov. 1935. Wooster, Ohio, Ohio Agricultural Experiment Station.) Haevecker.

Bordas, *Die Anwendung gewisser Produkte zur Mehlveredelung.* Der mit der Unters. der Wrkg. von Persulfaten u. Bromaten auf Mehl beauftragte Ausschuß stellt die Unschädlichkeit dieser Mehlveredelungsmittel fest u. spricht sich für die Verwendung dieser Mittel unter Festsetzung einer Höchstgrenze in Frankreich aus. (Ann. Hyg. publ., ind. sociale **1934**. 701—22. Dez.) Haevecker.

Eckardt, *Backfähigkeitsverbesserung des Weizenmehles.* Hinweis auf die Mehlverbesserungsmöglichkeiten mit Bromat, Persulfat u. Malzpräparaten. (Mühle **72**. 1663—64. 27/12. 1935. Dippoldiswalde.) Haevecker.

Hugo Kühl, *Der Einfluß freier Fettsäuren auf die Backfähigkeit der Mehle.* Die Ranzidität eines Mehles ist von dem Geh. an Oxyfettsäuren abhängig, die im weiteren Zerfall neben Nonylaldehyd eine Fettsäure mit kürzerer Kohlenstoffkette ergeben. Aldehydranzige Fette beeinflussen schon in geringen Zusätzen den Kleber ungünstig. Bei kleberschwachen Mehlen werden die Klebereigg. durch geringe Zusätze von ungesätt. Fettsäuren verbessert. (Mühle **72**. Nr. 9; Mühlenlabor. **5**. 25—30. 1935.) Haevecker.

J. von Darányi und **St. von Vitéz**, *Tierexperimentelle Untersuchungen über die Wirkung der Mehlbehandlungsmittel.* Nach Fütterungsverss. an Ratten, Mäusen u. Hunden wird die Entw. der Tiere bei ausschließlicher Fütterung von mit oxydierenden Verbb. behandelten Mehlen behindert u. der Gesundheitszustand geschädigt. Auch unter Berücksichtigung der Schäden durch einseitige Ernährung zeigt die Gewichtszunahme je kg Körpergewicht besonders bei den oxydierenden Behandlungsmitteln nachweisbar niedrigere Werte. Aus Änderung des Körpergewichtes, Lebensdauer u. patholog. Veränderungen folgt, daß von den untersuchten Behandlungsmitteln Na-Perborat u. Benzoylsuperoxyd am schädlichsten wirkten. Nicht so hochgradige Schädigungen verursachte im allgemeinen NH_4-Persulfat, doch kann es auch nicht als ganz indifferent gelten. Bei dem Behandlungsmittel von Vuk-Gömöry (Mehlflocken) wurden außer Störungen durch einseitige Ernährung keine weiteren patholog. Veränderungen beobachtet. (Z. Unters. Lebensmittel **68**. 597—612. Budapest, Hygiene-Institut der Univ.) Groszfeld.

Hugo Kühl, *Die Eiweißkörper im Brotgetreide.* Die Biuretrk. wss. Mehlauszüge neuer Ernte ist intensiver u. bleibt in der Hitze länger erhalten als die von Mehlen alter Ernte. Unters. der HCl-Färbung von Mehlen. (Landwirtsch. Versuchsstat. **124**. 307—20. 1936.) Haevecker.

M. V. Ionescu und **V. N. Georgescu**, *Beiträge zur Untersuchung der Pflanzenaschen. Chemische Methode zur Kennzeichnung und Unterscheidung der Cerealien und Früchte.* Vf. bestimmt die l. Alkalität (I), die gesamte Alkalität (II), die l. P_2O_5 (III) u. die gesamte P_2O_5 (IV). Hieraus erhält man die Kennzahlen: III/I, IV/II, III/II, IV/I, IV/III, II/I, IV—III, II—I. Diese betragen (in gleicher Reihenfolge) im Mittel für Cerealien 2,58, 2,39, 1,40, 4,45, 1,71, 1,82, 20,43, 9,31; für verschiedene Früchte ohne Kerne 0,29, 0,40, 0,21, 0,56, 2,19, 1,40, 7,07, 9,88; für Früchte mit Kernen 0,31, 0,42, 0,23, 0,57, 1,98, 1,41, 6,53, 10,27. Außerdem sind diese Kennzahlen für die einzelnen Cerealien u. Früchte charakterist. Weitere Angaben in Tabellen u. Anleitung zur Best. der genannten Bestandteile im Original. (An. Inst. Cercetări agronom. Romániei 6. 194—230. [Orig.: rumän.; Übersetz.: franz.]) Groszfeld.

V. Moucka, *Beiträge zur mikroskopischen Untersuchung und Erkennung von „Frühlingskräutern“.* Beschreibung u. mkr. Kennzeichen von Gundelrebe, Vogelmiere, Scharbockskraut u. Buschwindröschen. Anleitungen zu ihrem Nachweis in Pflanzenpulvern. (Z. Unters. Lebensmittel **71.** 58—68. Jan. 1936. Wien, Bundesanstalt f. Lebensmittelunters.) Groszfeld.

Alfred Mehlitz, *Über das Elektrokatadynisieren von Apfel- und Traubensüßmosten.* Nach Verss. lassen sich trübe Keltermoste oder durch Separierung gewissermaßen vorgeklärte Apfel- u. Traubensäfte mit dem Elektrokatadynverf. erst mit 20 000 γ/l Ag haltbar machen. Eine völlige Betriebssicherheit erreicht das Verf. erst bei völlig klar filtrierten, also keimarmen u. schleimlosen Säften. Sichere Haltbarkeit über viele Monate wurde dann bereits mit 5000 γ erreicht. Bei Verwendung von gut gereinigten gläsernen Lagerungsgefäßen wurden nach Einfüllen der aktivierten Säfte die Gefäßwandungen von selbst steril. Die Keimwesen lebten auch bei Aufhören des entkeimenden Einflusses nicht wieder auf. Von einer Aktivierung mit 7500 γ an trat deutlicher metall. Geschmack auf, der aber (auch nach 20 000 γ) nach mehrmonatiger Lagerung wieder vollkommen verschwand. Aktivierung mit 5000—20 000 γ Ag verändert die Säfte analyt. prakt. nicht. Bei der Lagerung der Säfte schied sich das Aktivierungs-Ag stets mehr oder weniger, bei Traubensäften restlos aus. Diese Ausscheidungsvorgänge scheinen stark von der Saftzus. abhängig zu sein. Für Best. kleinster Ag-Mengen wird eine Abänderung des Verf. von Jendrasik u. Papp (vgl. C. **1935.** II. 1795), das sich für Moste als ungeeignet erwies, beschrieben. Vf. vergärt 200 ccm Most mit Hefe, dampft die Fl. auf 20—25 ccm ein u. oxydiert mit HNO_3 + H_2SO_4 + N_2O_3 nach näherer Angabe im Original. Schließlich wird die Aufschlußfl. mit W. verd., ammoniakal. gemacht u. nun das Ag colorimetr. mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanid gemessen. (Obst- u. Gemüse-Verwertg.-Ind. **23.** 49—53. 67—70. 23/1. 1936. Geisenheim, Ver.-Stat. f. Obst-, Gemüse- u. gärungslose Früchteverwertung.) Groszfeld.

A. Joszt und **S. Moliński**, *Untersuchungen über Caramelnachweismethoden.* Nachprüfung der Verff. von Jägerschmidt, Amthor, Griessmayer, Aubry, Lichthardt, Fradiss, Crampton u. Simons, Straub, Nessler u. Carles, Ihl, Magalhaès unter Verwendung von Vergleichsstoffen nach Pictet u. Andrianoff, bereitet nach dem Vakuumverf. der Vff., Best. der Färbung der Caramelprodd. *Caramelan* u. *Caramelen* nach Pictet u. Andrianoff, des *Caramelins* nach Gélis sowie der käuflichen *Zuckercouleur* mittels ihrer Extinktionskoeff., Einzelheiten im Original (Tabelle). Das Verf. von Jägerschmidt mit Anwendung von Ä. u. Resorcin hat sich als empfindlichste Caramelnachweismethode erwiesen, besonders bei Caramel aus Saccharose, weil dies am meisten Oxymethylfurfurol enthält. Die reagierenden Stoffe der weniger empfindlichen (0,1%) Methode von Amthor sind die gefärbten Caramelstoffe, nicht die flüchtigen Prodd. Ergebnisse nach Griessmayer u. Aubry, mittels Colorimeter quantitativ gestaltet, waren bei Caramelsalz u. Couleur befriedigend. Die Lichthardt-Methode war für käufliche Zuckerfarbe am empfindlichsten. Die von Fradiss arbeitete unbefriedigend. Die Entfärbungsmethode von Crampton u. Simons führte bei gewissen Dosierungen von Tonsil, Floridin u. Fullererde zu völliger Entfärbung. Durch Ä.-Extraktion nach Crampton u. Simons ließ sich keines der Caramelisierungsprodd. ausziehen, Naturfarbe eines gealterten Roggenbranntweines nur zu 27%. Nach Straub erhielt man bei allen untersuchten Caramelpräparaten u. einigen Weingattungen farbige Ndd. Bei dem Verf. von Carles unterlagen die Caramelprodd. keiner Entfärbung mit Eiweiß; nur der gealterte Roggenbranntwein u. einige Weingattungen wurden ziemlich stark entfärbt. Nach Jägerschmidt lassen sich wesentlich kleinere Konzz. an Caramel (Oxymethylfurfurol)

nachweisen als nach Ihl. Die Magalhaès-Rkk. werden durch flüchtige Caramelisierungsprodd. hervorgerufen. (Z. Unters. Lebensmittel **71**. 19—32. Jan. 1936. Lemberg [Lwów], Polen, Polytechn. Hochschule.) Groszfeld.

Ludwig Schwab, Darmstadt, *Sterilisieren und Bleichen von Getreide und Körnerfrüchten* durch Behandeln mit SO_2 oder Lsgg. schwefligsaurer Salze u. nachfolgende chem. Beseitigung des Überschusses derselben, dad. gek., daß eine Nachbehandlung mit Aldehyden, z. B. HCHO, durchgeführt wird. Diese Nachbehandlung kann in irgendeinem Stadium des Mahlprozesses oder am fertigen Mehl vorgenommen werden. (**D. R. P. 607 865** Kl. 53c vom 14/11. 1929, ausg. 9/1. 1935.) Schindler.

Arvi Ilmari Kiviniemi, Helsingfors, Finnland, *Behandeln von Weizen-, Roggen-, Gerste- oder Hafermehl.* Das aus dem Korn in beliebiger Weise gewonnene Mehl wird entweder in einen Beutel oder in ein durchlochtes oder poriges, mit Deckel verschließbares Gefäß gepreßt u. 3—30 Stdn. in W. oder mit W.-Dampf gekocht, wobei das Mehl reift u. in ein hartes Prod. übergeht, das alsdann zerkleinert u. von neuem gemahlen wird. (**Finn. P. 16 183** vom 2/1. 1933, ausg. 28/1. 1935.) Drews.

Lucidol Corp., übert. von: **Franciscus Visser't Hooft**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Dicalciumphosphat.* Um ein zu Genußzwecken, insbesondere als Zusatz zu *Mehlbleichmitteln* geeignetes, mehlfeines, im wesentlichen von $CaH_4P_2O_8$ freies $HCaPO_3$ dauernd trocken, lager- u. fließfähig zu erhalten, setzt man ihm ein ungiftiges Alkali- oder Erdalkalisalz zu, das $CaH_4P_2O_8$ neutralisiert. z. B. 0,1—0,8% CaO oder 2—5% $NaHCO_3$. (**A. P. 2 029 967** vom 22/4. 1933, ausg. 4/2. 1936.) Maas.

Chemische Industrie van Hasselt, Amersfort, und **Meelfabrieken der Nederlandsche Bakkerij**, Rotterdam, *Veredlung von Mehl und Mühlenprodukten.* Man verwendet zum Bleichen Verbb., die N-Oxyde abgeben, z. B. an akt. SiO_2 adsorbierte Nitrosylschwefelsäure, Anlagerungsverbb. von NOCl an $FeCl_3$, oder Lsgg. von NOCl oder NO_2 in Eg., Bzl. o. dgl., die auch noch Cl_2 oder/u. Br_2 gel. enthalten können. 1 Teil dieser Stoffe auf 25 000—30 000 Mehl ergibt eine ohne weiteres feststellbare Bleichung. Die Verbb. sind wirksamer als freies NOCl. (**Ung. P. 99 258** vom 13/3. 1929. Holl. Prior. 20/3. 1928.) Maas.

N. M. Kronberg, Rydsgård, Schweden, *Herstellung eines Mehlverbesserungsmittels.* In ein Milchsäurebakterien enthaltendes Milchsäurepräparat, das in bekannter Weise durch Einimpfen von Milchsäurebakterienreinkulturen in sterilisierte Magermilch unter Zusatz von Nährstoffen, Zucker u. gegebenenfalls Carbonaten, sowie Persalzen, anschließendes Trocknen u. Pulvern des Gemisches erhalten wurde, wird ein trocknes Hefepräparat eingebracht, das Hefepilze aus der Familie der Saccharomyceten enthält. Das Präparat besteht z. B. aus 1 Gewichtsteil des Hefeprod., sowie $2^1/_3$—4 des Milchsäureprod. — Das Hefepräparat wird z. B. aus einer Reinkultur einer stark gärenden Hefeart, z. B. „Rasse XII" (Institut für Gärungsgewerbe, Berlin), hergestellt, die man in üblicher Weise zum Wachstum bringt. Die erhaltene Hefewürze wird mit Nährsalzen u. Zucker versetzt u. geeignete Zeit vergären gelassen. Das Gärungsprod. wird mit Stärke versetzt, getrocknet u. gepulvert. (**Schwed. P. 82 451** vom 13/6. 1931, ausg. 29/1. 1935.) Drews.

Hans Pichler, Pestszentlörinc, *Herstellung eines alkoholfreien Getränks aus Traubensaft.* Bei einsetzender Gärung wird der Traubenmost vom Satz getrennt u. in ein geschwefeltes Gefäß übergeführt. Sobald in diesem erneute Gärung bemerkbar wird, ist das Verf. zu wiederholen. Man setzt es so lange fort, bis eine nicht mehr gärungsfähige Fl. entstanden ist u. füllt diese unter CO_2-Zusatz auf Flaschen ab. Vor Beginn des Verf. kann man dem Most Salicylsäure zusetzen, z. B. 5 g zu 100 l. (**Ung. P. 113 692** vom 4/3. 1935, ausg. 15/1. 1936.) Maas.

Standard Brands Inc., übert. von: **Stephen Josza**, New York, und **Charles N. Frey**, Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Citrussaftkonzentraten.* Nach Abtrennung der Pülpe u. des Saftes von den Schalen der Früchte wird die in kolloidaler Form vorliegende Pülpe u. Saft enthaltende M. der Kälteeinw. bis zum Gefrieren der M. unterworfen, worauf das Fruchtsaftkonzentrat von den Eismassen durch Abschleudern, gegebenenfalls unter Zusatz von Citronensäure-Zuckermischung, abgetrennt wird. (**Can. P. 349 968** vom 19/6. 1933, ausg. 30/4. 1935.) Nitze.

Teresa Thompson Speed, New York, *Caramel.* Zucker, vorzugsweise granuliert, wird geschmolzen, dann gekocht bis zur Gewinnung eines fl., stark hygroskop. Caramels, darauf durch Gießen auf eine Platte schnell abgekühlt u. verfestigt, alsdann unter Vermeidung einer Erwärmung u. des Zutritts von Feuchtigkeit gemahlen u. schließlich

mit granuliertem Zucker vermischt. (**A. P. 2 019 365** vom 19/1. 1934, ausg. 29/10. 1935.) BIEBERSTEIN.

A. de Vreese, Escanaffles, *Strohfuttermittel.* Die Melassebehandlung nach dem Kochen des Strohes mit Kalk wird durch längeres Auswaschen des Strohes mit W. bis zum Verschwinden des freien Kalkes ersetzt. (**Belg. P. 392 924** vom 10/12. 1932, ausg. 14/6. 1933. **Zus. zu Belg. P. 389 232; C. 1935. I. 4429.**) KARST.

A. de Vreese, Escanaffles, *Strohfuttermittel.* Das Verf. des Hauptpat. wird auf alle cellulosereichen Futterstoffe übertragen. (**Belg. P. 392 925** vom 10/12. 1932, ausg. 14/6. 1933. **Zus. zu Belg. P. 389 232; C. 1935. I. 4429.**) KARST.

Carl Oetling, Berlin-Steglitz, und **Martha Heudtlaß**, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung von Futterhefe aus Rohkartoffeln*, wobei durch Schälen, Zerkleinern u. Entwässern die kohlenhydrat- u. eiweißhaltigen Bestandteile getrennt werden, dad. gek., daß das Fruchtwasser mit dem Schälabfall zusammen unter Druck u. unter Zusatz von Säure aufgeschlossen u. die erhaltene Lsg. unter starker Belüftung in an sich bekannter Weise auf Futterhefe verarbeitet wird. Durch Vermischen des Kartoffelpreßgutes mit der Futterhefe erhält man ein hochwertiges Futtermittel. (**D. R. P. 627 232** Kl. 53 g vom 26/1. 1932, ausg. 11/3. 1936.) KARST

Eugen Fritsch, Brotfehler und ihre Behebung. Ein Nachschlagewerk über alle vorkommenden Fehler d. Brotbäckerei. Berlin: Verl. „Mehl u. Brot" 1935. (77 S.) 8°. M. 1.40.

Macheboeuf, Cheftel et Thuillot, La valeur alimentaire des conserves. 2e éd. Paris: Gauthier-Villars 1936. (52 S.) 7 fr.

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

A. Foulon, *Die Notwendigkeit der Enthärtung des Gebrauchswassers für Waschzwecke.* (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **33.** 59—60. Febr. 1936.) MANZ.

—, *Erfahrungen bei der Herstellung von Alaunrasiersteinen.* Bei der Steinherst. ist darauf zu achten, daß kein Verlust des Krystallwassers eintritt. Empfehlung einer Probeschmelze; Technik. Durch Zusatz von 3—4% Glycerin wird die W.-Verdunstung verhindert. (Seifensieder-Ztg. **63.** 217—18. 11/3. 1936.) NEU.

Victor Dzialoschinsky, Berlin, *Rasiermittel.* Es besteht aus festen, O_2 abgebenden Stoffen, wie Alkali-, Erdalkali- u. Mg-Peroxyden in Form von Preßstücken mit nicht poröser Oberfläche, nebst einem oder mehreren Füllmitteln u. einem Bindemittel, wobei man zweckmäßig ein wasserlösliches u. ein wasseranziehendes Füllmittel gleichzeitig anwendet. Gegebenenfalls kann noch eine unbedeutende Menge stabilisiertes H_2O_2-Carbamid zugesetzt werden. — Beispiel: 1000 g fein gepulvertes MgO_2 werden bei Zimmertemp. mit 200 g feinst verteiltem Milchzucker, 100 g Gummi arabicum u. 5 g H_2O_2-Carbamid vermengt. Die M. wird alsdann mit wenig W. befeuchtet u. in üblicher Weise in Stränge von etwa 20 g Gewicht gepreßt. Bei Gebrauch wird die angefeuchtete Haut mit dem Mittel bestrichen. Das Rasieren kann darauf ohne Verwendung eines Pinsels u. w. W. erfolgen. Das Mittel wirkt außerdem blutstillend u. desinfizierend. (**N. P. 56 191** vom 16/2. 1935, ausg. 17/2. 1936. D. Prior. 23/2. 1934.) DREWS.

Georges Sarbach, Alois Geisen und **Jean Steffenauer**, Frankreich, *Rasierstein.* Man mischt Alkaliseife mit kleinen Mengen NaOH u. MgO, setzt der schwammigen M. $NaHSO_3$ zu, läßt bis zur Verflüssigung stehen, worauf man Citronen- oder Essigsäure zufügt, sodann Al-Acetat, Stärke, Vaseline, *Theobromin*, MgO, Riechstoffe usw. (**F. P. 794 380** vom 5/7. 1935, ausg. 14/2. 1936.) ALTPETER.

Weaver L. Marston, Devon, Pa., V. St. A., *Gewinnung tierischer Öle von verbesserter Farbe und Reinheit* aus rohen Mischungen der Öle mit W. u. fein verteilten Festkörpern, wie sie z. B. bei der Ölextraktion aus Fischen anfallen, indem die Mischungen nicht indirekt geheizt, sondern in dieselben W.-Dampf eingeleitet, dieser anschließend, soweit möglich, durch Kondensieren oder Verdampfen wieder entfernt, das noch vorhandene W. u. die Festkörper in Zentrifugen abgetrennt werden. — Zeichnungen. (**A. P. 2 032 543** vom 24/10. 1932, ausg. 3/3. 1936.) DONLE.

R. de Vreese, Gent [Gand], Belgien, *Reinigung der Wollwaschwässer.* Man neutralisiert die trüben Abwässer in der Wärme u. trennt die sich in Suspension abscheidenden Prodd. durch Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren, worauf man die wss. Fett-

rückstände im Vakuum abkühlt. Man dekantiert nochmals u. gewinnt so die *Fettstoffe*. (**Belg. P. 378 353** vom 21/3. 1931, Ausz. veröff. 24/10. 1931.) NITZE.

[russ.] **Physikalische Chemie der Waschmittel.** Sammlung von Aufsätzen. Leningrad-Moskau: Pischtschepromisdat 1935. (III, 159 S.) 3 Rbl.

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

M. Kogan, *Chemische Auswertung von Ramie mit zwei Ernten im Jahr.* Von Ramie konnten in Transkaukasien im Juni u. September desselben Jahres Ernten erzielt werden. Von ihnen wurden Bast, Cellulose, Lignin, Pentosane, Gerbstoffe u. Gesamt-N sowie die Aschenbestandteile bestimmt. Der Bast der zweiten Ernte enthielt 10,6% Cellulose mehr als der der ersten. (Rayon Melliand Text. Monthly **16**. 617—18. 1935. Moskau.) SÜVERN.

Harold A. Levey, *Cellulosehaltige Substanzen als Rohmaterialien für chemische Fabrikationen.* Ersatz der *Baumwolle*, besonders der *Linters* durch *α-Cellulosen aus Holz u. Gräsern.* Verwendung solcher Cellulosen für Kunstseide, Cellophan, Lacke usw. (Ind. Engng. Chem., News Edit. **14**. 70. 20/2. 1936.) FRIEDEMANN.

H. Roche, *Synthetische Gespinstfasern.* Angaben über die Herst. von Kunstfasern aus synthet. Harzen, Lsgg. von Cellulose in H_2SO_4 u. aus Fibroinlsgg. (Silk J. Rayon Wld. **12**. Nr. 139. 40. 20/12. 1935.) SÜVERN.

Edmond Gilles, *Die Ultraviolettabsorption von Cellophan und von pflanzlichen Geweben und Organen.* Qualitative Unterss. stellte Vf. mit einem Quarzspektrographen mit Fluorescenzschirm an, quantitative Beststt. wurden auf photoelektr. Wege durchgeführt ohne Verwendung eines Monochromators. Als Lichtquelle diente im wesentlichen eine Hg-Dampflampe. Über die spektrale Verteilung der Durchlässigkeit ließ sich nur durch Verwendung verschiedener Lichtquellen u. von Zellen verschiedener Empfindlichkeit etwas aussagen. Vf. fand, daß nicht alle Cellophane die gleiche große Ultraviolettdurchlässigkeit aufwiesen, sondern daß die Durchlässigkeit schon bei 2537 Å auf 1% vermindert sein kann. Die Dicke der untersuchten Schichten wurde nicht angegeben. Sie fehlt auch bei den Durchlässigkeitswerten, die Vf. für die Epidermis von Zwiebelhäuten, die Blätter von Begonia, Tradescantia, Oxalis, Plantago, die Haare von Salvinia u. die Federn von Spirogyra u. a. angibt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**. 968—70. 16/3. 1936.) WINKLER.

John H. Graff, *Die Faktoren, die mit der Genauigkeit der Faseranalyse verknüpft sind.* (Techn. Ass. Pap. **18**. Nr. 1. 197—211. 1935. — C. **1935**. II. 3605.) FRIEDE.

K. Stirm und **H. Collé**, *Über die Ursache der von Allwördenschen Reaktion.* (Forts. u. Schluß zu C. **1935**. II. 4000.) Die Best. von Cystin u. Tyrosin in der Wolle ist beschrieben. Die Behauptung v. ALLWÖRDENS von dem Vorhandensein eines Kohlenhydrats oder einer kohlenhydratähnlichen Gruppe in der Wolle besteht zu Recht, es handelt sich bei der Rk. jedoch nicht, wie v. ALLWÖRDEN annimmt, um die Sichtbarmachung dieses Körpers, sondern um eine Abspaltung, Aufquellung u. Auflsg. der Aminosäuren Cystin u. Tyrosin. (Melliands Textilber. **16**. 795—98. Nov. 1935. Aachen.) SÜVERN.

Ralph T. Mease und **Daniel A. Jessup**, *Analyse von Textilien auf Celluloseacetatkunstseide, Seide, Kunstseide aus regenerierter Cellulose, Baumwolle und Wolle.* (J. Res. nat. Bur. Standards **15**. 189—98; Text. Manufacturer **61**. 385—86; Text. Colorist **57**. 691—95. — C. **1936**. I. 2474.) FRIEDEMANN.

H. Sommer, *Über die Prüfung von Zellwolleinzelfasern.* Die zur Best. der für die Verarbeitung u. den Verbrauch wichtigen Eigg., Hygroskopizität, Faserlänge, Kräuselung, Feinheit, Faserfestigkeiten u. Glanz auszuführenden Arbeiten u. die benutzten App. sind besprochen. (Papierfabrikant **34**. Ver. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. Ing. 89—94. 22/3. 1936. Berlin-Dahlem.) SÜVERN.

British Celanese Ltd., London, *Veredlung von Samt.* Reinen, gleichmäßigen, gegen Bürsten u. Dämpfen widerstandsfähigen Samt erhält man durch Behandlung der aus *Cellulosederivv.* bestehenden Polfäden mit einer wachsähnlichen Verb. aus einer höheren Fettsäure u. einem zwei- oder mehrbas. Alkohol oder einem Alkylolamin bzw. aliphat. Amin. In Betracht kommen vorzugsweise die Monostearate u. Monopalmitate des Äthylen-, Diäthylen- u. Triäthylenglykols, des Glycerins, dessen Diester, Mono-,

Di- oder Triäthanolaminstearat oder die Fettsäuresalze des Äthylendiamins u. Mono- oder Diamylamins oder deren Gemische. Die Zufügung von höheren Fettsäuren, Bienen- oder Carnaubawachs, Ozokerit, Ceresin, Chlornaphthalin, Kresylsäure, Butylacetat, polymerisierten Fettsäuren, Borsäureglycerinestern, Cetylalkohol, Estern u. Äthern höherer Fettalkohole, Weichmachungs- u. Gleitmitteln u. dgl. ist zweckmäßig. Das Imprägniermittel wird im geschmolzenen oder gel. Zustand, z. B. bei der Herst., Zwirnung, Umspulung u. dgl. auf die Fäden aufgebracht. Nach dem Aufschneiden der Polfäden u. Bürsten in Ggw. von Dampf wird der Wachskörper bis auf 0,35% heruntergewaschen. (**E. P. 438 294** vom 5/12. 1934, ausg. 12/12. 1935. A. Prior. 5/12. 1933.) SALZMANN.

Soc. pour la Fabrication de la Soie Artificielle „Rhodiaseta", Paris, *Herstellung von Effekten und Musterungen auf Celluloseester oder -äther enthaltenden Garnen oder Geweben*, gek. durch eine Tränkung der Gebilde mit organ. *Peroxyden* u. anschließende Einw. von trockener oder feuchter Wärme. Voile oder z. B. Samt, dessen Kettfäden aus Naturseide u. dessen Polfäden aus Celluloseacetatseide bestehen, wird auf der Rückseite mit einer Paste aus 200 g *Benzoylperoxyd*, 450 g W. u. 350 g eines Verdickungsmittels bedruckt. Die getrocknete Paste wird $^1/_2$ Stde. bei 100° gedämpft, dann wieder entfernt u. der Stoff getrocknet. Die Acetylcellulose läßt sich durch Bürsten mühelos entfernen. Die Druckpaste kann auch Netz- u. Weichmachungsmittel enthalten. (**E. P. 439 124** vom 30/5. 1934, ausg. 27/12. 1935.) SALZMANN.

G. Ghisio, D. Ghisio und **G. Galimberti**, Mailand, Italien, *Veredeln von Fäden und Geweben aus pflanzlichen oder tierischen Fasern*. Das Fasergut wird mit einem *Gilack* überzogen, dem unter Zugabe einer ammoniakal. *Casein*lsg. sowie einer 40%ig. *Formaldehyd*lsg. *Kautschuk* oder *Latex* u. Farbstoffe beigemischt sind, worauf eine Kaltvulkanisation angeschlossen wird. (**Belg. P. 395 807** vom 20/4. 1933, Auszug veröff. 6/12. 1933. It. Prior. 20/4. 1932.) R. HERBST.

Pierre Rossiter Hines, V. St. A., *Entfernen von Druckerschwärze aus Altpapier*. Das Papier wird gemahlen u. dann mit 4%ig. NaOH 2—3 Stdn. gekocht. An Stelle von NaOH kann auch Na_2CO_3, Kalk oder ein Gemisch von Soda u. Kalk oder von Wasserglas u. Kalk benutzt werden. Nach dem Kochen wird der Stoffbrei auf etwa $p_H = 7$ eingestellt. Beim Kochen mit Alkali haben sich ausreichende Mengen an Seifen gebildet, die genügend Schaum bei der anschließenden Flotation liefern. Gegebenenfalls wird die Fl. nach dem Kochen abgetrennt u. ein Schaummittel, wie Kresol, Kienöl, höhere Alkohole, z. B. Butyl- oder Amylalkohol, K-Äthylxanthogenat, Na-Oleat, dem Stoffbrei zugesetzt. Zweckmäßig wird die Flotation in zwei Stufen durchgeführt. (**F. P. 793 990** vom 25/6. 1935, ausg. 5/2. 1936.) M. F. MÜLLER.

Aluminiumwerk Tscheulin G. m. b. H. und **Carl Craemer**, Deutschland, *Herstellung von Metallpapier*. Als Bindemittel für die Metallfolie mit dem Papierblatt dient eine Lsg. eines Klebmittels, wie Dextrin, Stärke- oder Caseinleim, Latex, Gummi arabicum u. a., zusammen mit einer wss. Dispersion eines *Polyvinylesters, Polyacrylsäureesters* oder ähnlicher Polyester. — Z. B. werden in eine Lsg. von 10 (Teilen) einer Laterdispersion, 2 Casein u. 40 W. 30 (Teile) einer Dispersion, die aus 25 Polyvinylestern u. 75 W. besteht, eingerührt. (**F. P. 788 987** vom 18/4. 1935, ausg. 21/10. 1935. D. Prior. 18/4. 1934.) M. F. MÜLLER.

Henry A. Gardner, Washington, D. C., V. St. A., *Überziehen von Folien aus Cellulose, Cellulosehydrat* mit wss. alkal. Lsgg. von Arysulfamidharz. Nach Imprägnierung der Folie wird diese getrocknet u. dann das Alkali mit W. ausgewaschen u. die Folie so stark erhitzt, daß das Harz schm. Das Harz wird in einer 6—10%ig. Lsg. von NaOH in W. gel. Die imprägnierten Folien können zu Verbundfolien vereinigt werden. Vgl. A. P. 1 984 368; C. **1935**. I. 3365. (**A. P. 2 017 797** vom 14/2. 1934, ausg. 15/10. 1935.) BRAUNS.

Sylvania Industrial Corp., Fredericksburg, Va., übert. von: **Roger N. Wallach**, Briarcliff Manor, N. Y., V. St. A., *Herstellung von undurchsichtigem Material* in Form von Bahnen, Streifen o. dgl. durch Überziehen einer durchsichtigen Schicht aus regenerierter Cellulose mit einer undurchsichtigen, mit Füllmitteln oder Pigmenten versehenen Schicht aus regenerierter Cellulose oder Cellulosederivv., wie Nitro- oder Äthylcellulose, oder aus Gelatine, Casein, natürlichen oder künstlichen Harzen, z. B. Polyvinylharz. Gegebenenfalls wird die Bahn o. dgl. noch mit einer Lsg. von Gummi, Leim, Dextrin, Lack oder Firnis überzogen, oder auf die andere Seite der undurchsichtigen Schicht noch eine zweite Lage von regenerierter Cellulose aufgebracht. Das erhaltene Material

ist mechan. widerstandsfähig u. in hohem Grade elast. u. biegsam. (**A. P. 2 022 064** vom 24/3. 1932, ausg. 26/11. 1935.) M. F. Müller.

British Celanese Ltd., London, *Imprägnieren poröser Stoffe*, wie Gewebe aller Art, Papier, Pappe, Filz, Asbestgewebe nach vorherigem Erhitzen mit lösungsmittelfreien plast. Massen zwecks Herst. wasserfester Wandbeläge, Furnierersatz, Automobilbeläge u. dgl. Beispiel: Ein Japangewebe (bekannt unter dem Namen Matsumoto oder Kodzuko) wird erhitzt u. mit einer M. aus 100 (Teilen) Celluloseacetat, 12 Diäthylphthalat, 8 p-Toluolsulfamid u. 5 Triphenylphosphat überzogen. Die M. wird zwischen erwärmten Walzen aufgepreßt. Das Gewebe kann vor der nach der Imprägnierung mit Holzmaserungs-, Marmor- oder anderen Mustern bedruckt werden. (**E. P. 440 767** vom 29/3. 1935, ausg. 30/1. 1936. A. Prior. 30/3. 1934.) Brauns.

Soc. An. Établissements Dickson, Frankreich, *Herstellung von Belagstoffen*, dad. gek., daß man Gewebebahnen mit einem Anstrich, bestehend aus einer Mischung aus 82,5 (Teilen) Leinölfirnis u. 17,5 Al-Pulver, versieht. Die so imprägnierten Stoffbahnen bieten einen guten Schutz gegen Sonnenstrahlen u. eignen sich zum Bedecken von Eisenbahnwagen u. dgl. (**F. P. 793 642** vom 5/11. 1934, ausg. 28/1. 1936.) Seiz.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Burnard S. Biggs, *Die chemische Natur von Extrakten aus einer bituminösen Kohle.* Das untersuchte Material wurde aus einem Pittsburgh-Kohlenflöz (Edenborn Mine) durch Extraktion mit Bzl. unter Druck bei 260° (vgl. Asbury, C. **1935**. I. 3227) erhalten u. durch fraktioniertes Lösen getrennt. Gesamtextrakt von 14,5% des Kohlegewichtes; Fraktion I, l. in großem Überschuß von k. PAe., 16,2%. — Fraktion II, unl. in k. PAe., aber l. in Ä. bei erschöpfender Extraktion im Soxhletapp., 50,4%. — Fraktion III, unl. in Ä., 33,4%. — Fraktion I bestand fast ganz aus KW-stoffen. — Die in Fraktion II u. III enthaltenen Substanzen wurden als harzige oder harzähnliche bezeichnet. Gegenstand der Unters. ist nicht die Isolierung einzelner Bestandteile, sondern die Best. des allgemeinen charakterist. Strukturbildes dieser Substanzen. In Fraktion II u. III sind keine Carboxyl-, Ester-, Carbonyl- oder Alkoxylgruppen vorhanden; II enthält ca. 3,5%, III ca. 2,5% O in Form von OH-Gruppen. Der übrige O muß in Äther- oder in heterocycl. Bindung vorkommen. — Durch katalyt. Hydrierung bei 425° wurde aus Fraktion II u. III O, N u. S prakt. vollständig entfernt; dabei wurde erhalten: ein Gas, das 20% des ursprünglichen C, u. zwar hauptsächlich CH_4 u. C_2H_6 enthielt (1), ein bei Dampfdest. übergehendes Öl, das ca. 50% des ursprünglichen C enthielt (2) u. ein teeriger Rückstand von sehr niedrigem Dampfdruck (3). — Die Ggw. des Gases (1) ist von geringer Bedeutung u. kann aus aliphat. Verbb., Alkylseitenketten oder aus der Zers. partiell hydrierter aromat. Kerne stammen. Die Öle aus den zwei Fraktionen (2) sind komplexe Gemische mit Kp. 70° bis über 400° bei gewöhnlichem Druck; sie enthalten nur geringe Mengen aliphat. u. aromat. Verbb. Beim Nitrieren wurde *Trinitro-m-xylol* erhalten; auch wurde ein *Pikrat* $C_{18}H_{16}\cdot C_6H_3N_3O_7$ erhalten; dunkelrote Nadeln, aus A., F. 210°. — Die Dehydrierungsprodd. waren ausschließlich aromat., mono-, bicycl. u. höhere Ringsysteme, die als Pikrate isoliert wurden: *Naphthalinpikrat*, F. 151°; *β-Methylnaphthalinpikrat*, F. 117°; zwei Pikrate der Formel $C_{12}H_{12}\cdot C_6H_3N_3O_7$; wahrscheinlich *Dimethylnaphthaline*; *Pikrat* $C_{16}H_{10}\cdot C_6H_3N_3O_7$, rote Nadeln, F. 218°; isomer, aber nicht ident. mit Pyren; muß ein hoch kondensiertes Mol. mit 4 Ringen sein. — Aus dem Rückstand (3) wurde durch Vakuumdest. u. Dest. bei gewöhnlichem Druck mit nur wenig Verlust ein grünlichgelbes Öl, n_D^{25} = 1,6470, erhalten, Zus. ca. $C_{19}H_{18}$, aus dem durch Dehydrierung mit Se eine reine *Verb.* $C_{20}H_{14}$ erhalten wurde; *Pikrat* $C_{20}H_{14}\cdot C_6H_3N_3O_7$, rotbraune Nadeln, F. 183°. — Danach wird das allgemeine charakterist. Strukturbild der Fraktionen II u. III der Kohleextrakte dargestellt durch ein Netzwerk von C-Ringen, gelegentlich mit einem O-Atom oder, viel seltener, einem N- oder S-Atom, die entweder im Ring stehen, oder 2 Kerne miteinander verbinden. Das Atomverhältnis H : C des Originalextraktes (ca. 6/7) zeigt, daß einige Ringe hydroaromat. sind. — Der Extrakt kann durch milde Oxydation mit ca. 60° Ausbeute in *Humussäuren* verwandelt werden. — Der Unterschied zwischen mehr u. weniger l. Teilen des Extraktes beruht mehr auf der molekularen Größe als dem chem. Charakter. (J. Amer. chem. Soc. **58**. 484—87. März 1936. Pittsburgh, Coal Res. Lab., Carnegie Inst. of Technol.) Busch.

A. B. Manning, *Viscosität von Pech.* Die Viscosität von Steinkohlenteerpech (Tieftemp.-Pech, Horizontalofen-, Vertikalofen-, Koksofenpech, Weichpech aus einem

Horizontalofen) wurde zwischen 30 u. 110° mit Scheiben-, Rotations- oder Capillarviscosimeter bestimmt. Gleichzeitig wurden die Peche durch Best. von Erweichungspunkt u. „Twist"-Punkt charakterisiert. Der Temp.-Verlauf der Viscosität war bei allen Pechen sehr ähnlich. Da im Rotationsviscosimeter die Rotation proportional der Füllung war, sind die Peche als echte Fll. anzusprechen. Erweichungspunkt u. „Twist"-Punkt entsprechen etwa 10^4 bzw. 10^7 Poises. Der „Twist"-Punkt wird aber neben der Viscosität noch durch die Diffusionsfähigkeit der Peche beeinflußt. Petroleumpeche erwiesen sich als pseudoplast. Massen, da das Verhältnis von Füllung zur Rotationsgeschwindigkeit im Rotationsviscosimeter nicht konstant ist. (Dep. sci. ind. Res. Fuel Res. Techn. Pap. Nr. **39**. 19 Seiten.) JÜ. SCHMIDT.

G. Baddeley und **J. Kenner**, *Zur Kenntnis des Crackverfahrens; pyrolytische Umwandlung des p-Xylols in m-Xylol.* Bei dem Crackverf. zur Herst. niedrigerer Paraffine aus höheren Homologen ergibt nach SSACHANEN u. TILITSCHEJEW (C. **1929**. I. 2372) die Rk. primär Paraffin u. Olefin nach I. — Dies Ergebnis wird folgendermaßen gedeutet: Die bekannten Bildungsweisen der Olefine aus gesätt. Verbb. hängen mit der Tatsache zusammen, daß das Halogenatom eines Alkylhalogenids, das O-Atom eines von einem Alkohol hergeleiteten Oxoniumsalzes, oder das N-Atom eines NH_4-Salzes dazu neigen, sich von der C-Kette loszureißen. Olefinbldg. tritt dann ein, wenn diese Tendenz passend durch Mitwrkg. von Wärme oder eines Anions unterstützt wird (vgl. **II—IV**). — Die Abstufung im period. System von F über O u. N nach C läßt erwarten, daß auch letzterer ein ähnliches Verh. aufweisen mag. Dies wird im *Crackverfahren* angenommen: Olefinbldg. sowohl aus Alkylchloriden, wie beim Cracken der Paraffine wird durch Einw. von $AlCl_3$ stark erleichtert, die als kationartig anzusehen ist. Die beiden fraglichen Rkk. sind mit Rücksicht auf den anionartigen Charakter des Halogenatoms, bzw. des C-Atoms der Paraffinkette wie **V** u. **VI** zu schreiben. — Bei der katalyt. Olefinbldg. aus Alkoholen mittels Al-Oxyd äußert sich dieselbe Wrkg. einer Al-Verb. — Daß eine Analogie zwischen den Wrkgg. des $AlCl_3$ u. der Wärme auf einen KW-stoff besteht, wird versucht, experimentell zu beweisen durch den Vers., die bekannte Überführung des *p-Xylols* in sein

$$\text{I}\quad R_1\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot R_2 \rightarrow R_1\cdot CH:CH_2 + CH_3\cdot R_2$$

$$\text{II}\quad R\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Hal \rightarrow R\cdot CH:CH_2 + H^{\cdot} + Hal'$$

$$\text{III}\quad (R\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH_2^{\cdot})SO_4H' \rightarrow R\cdot CH:CH_2 + H_2O + H_2SO_4$$

$$\text{IV}\quad (R\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_3^{\cdot})Cl' \rightarrow R\cdot CH:CH_2 + NH_3 + H^{\cdot} + Cl'$$

$$\text{V}\quad X\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Cl \text{ — — — } AlCl_3 \rightarrow X\cdot CH:CH_2 + H^{\cdot} + Cl' + AlCl_3$$

$$\text{VI}\quad X\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Y \rightarrow X\cdot CH:CH_2 + H^{\cdot} + \left[\begin{matrix} CH_2\cdot Y \\ \vdots \\ AlCl_3 \end{matrix}\right]' \rightarrow H\cdot CH_2\cdot Y + AlCl_3$$

$$AlCl_3$$

m-Isomeres mittels $AlCl_3$ auch pyrolyt. herbeizuführen: Aus *p-Xylol* wurden im Quarzrohr bei 800° *Bzl.*, *Toluol* u. *2,6-Dimethylanthracen* erhalten. Auch das gesuchte *m-Xylol* ließ sich, wenn auch in recht geringer Menge, in Form seines *Sulfonamids* u. von *Isophthalsäuremethylester* nachweisen. Bei 800° liefert *m-Xylol* unter viel stärkerer Verkohlung als beim *β-Isomeren Bzl.*, *Toluol*, *Naphthalin* u. *Anthracen*; weder *p-Xylol*, noch *2,6-Dimethylanthracen* konnten im Rk.-Prod. nachgewiesen werden. — Die Bldg. des Bzl. u. des Toluols läßt sich offenbar mit obiger Annahme vereinigen. Wenn also die Abwesenheit des Naphthalins u. des Anthracens in den aus dem m-Xylol gebildeten Prodd. vielleicht noch klarer als die geringe Ausbeute an m-Xylol auf eine nur untergeordnete Bldg. von m-Xylol hindeutet, so ist es auch möglich, daß sich wandernde Gruppen in hohem Maße bei pyrolyt. Rkk. aus der Wrkg.-Sphäre der Molekülreste entfernen. Auf diese Weise wäre sowohl die Abwesenheit von höher methylierten Benzolen in den Prodd., als auch die Bldg. großer Mengen brennbarer Gase zu verstehen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. 902—04. 1/4. 1936. Manchester, Coll. of Technol.) BUSCH.

N. G. Kalantar und **J. M. Orudshewa**, *Die Herstellung und Prüfung von Turbinenölen.* (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **15**. Nr. 9. 52—58. 1935.) SCHÖNFELD.

N. I. Tschernoshukow, M. Ja. Kwartin und **N. B. Ssemenow**, *Untersuchungen der Stabilität von Transformatorenölen in Versuchstransformatoren und nach einigen Methoden der künstlichen Oxydation.* Unters. nach den russ. Einheitsmethoden, deren Normen sich als weniger streng erwiesen haben als die ausländ. Prüfverff. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] **1935**. Nr. 12. 67—75. Dez.) SCHÖNFELD.

Walworth Patents Inc., Boston, Mass., übert. von: **John J. Harman**, Flushing, N. Y., V. St. A., *Brennverfahren für flüssige Brennstoffe.* Diese werden mit Dampf unter

geringem Druck (bis etwa 2 atü) zerstäubt, u. bei der Zerstäubung wird die Verbrennungsluft injektorartig angesaugt. (**A. P. 2 023 074** vom 12/10. 1931, ausg. 3/12. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Brennverfahren.* Um die schädigende Wrkg. von Ascheteilchen auf die Wandungen der Feuerungen von Ölfeuerungen aufzuheben, wird in die Flamme eine kleine Menge von Kieselsäure, kieselsäurehaltigem Ton, Silicagel u. dgl. fein verstäubt. Insbesondere wird dies Verf. bei der Verbrennung von Rückstandsölen, die durch Dest. von Rohölen unter Zugabe von Soda erhalten wurden, angewandt. (**F. P. 792 427** vom 13/7. 1935, ausg. 31/12. 1935. Holl. Prior. 6/8. 1934.) JÜ. SCHMIDT.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit leichten Kohlenwasserstoffen wie Propan.* KW-stoffe werden mit leichten KW-stoffen mit 1—8 C-Atomen, insbesondere mit Propan, bei Tempp. von 85° unter der krit. Temp. des leichten KW-stoffes bis Tempp. oberhalb der krit. Temp. in mehreren Stufen unter Variation von Druck u. Temp. extrahiert. Hierbei soll, abgesehen von der ersten Extraktionsstufe, eine Verflüssigung des Extraktionsmittels eintreten. Die Änderung von Druck u. Temp. erfolgt derart, daß dadurch die D. des Lösungsm. geregelt wird, wodurch der Anfall der sich ausscheidenden Ölphase verändert wird. Neben den leichten KW-stoffen können noch andere selektiv wirkende Lösungsmm., wie *Phenole, Kresole, Kresylsäure, Xylole, Nitrobenzol, Anilin, Chloranilin, Furfural, fl. SO_2, Dichlordiäthyläther* oder *Pyridin*, verwendet werden. Als besondere Anwendungszwecke werden die Raffination von Schmierölfraktionen u. von Asphalten genannt. Die in den einzelnen Extraktionsstufen anfallenden fl. Phasen werden voneinander getrennt u. können gegebenenfalls wieder einzeln in andere Verf.-Stufen eingeleitet werden. (**F. P. 791 605** vom 21/6. 1935, ausg. 14/12. 1935. A. Priorr. 10/8. u. 7/9. 1934.) JÜ. SCHMIDT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Deutschland, *Selektives Lösen von Kohlenwasserstoffölen in leichten Kohlenwasserstoffen.* KW-stofföle, Teere, deren Dest.-, Spalt- u. Druckhydrierungsprodd. oder -rückstände, paraffinhaltige Peche, wie Montanwachspech u. dgl. werden mit leichten KW-stoffen mit 1—8 C-Atomen, vorzugsweise mit 2—6 C-Atomen stufenweise extrahiert. Hierbei wird in der ersten Stufe bei Tempp. oberhalb der krit. Temp. u. Drucken zwischen den krit. u. dem doppelten des krit. Druckes gearbeitet, worauf in der zweiten unter solchen Bedingungen extrahiert wird, daß eine teilweise Kondensation des Extraktionsmittels erfolgt. Zusätzlich können noch Lösungsmm. für Aromaten u. Naphthene verwendet werden, wie *Phenole, Kresole, Xylol, Kresylsäure, Nitrobenzol, Anilin, Chloranilin, Furfural, fl. SO_2, Dichloräthyläther, Crotonaldehyd, Lävulinsäure, Pyridin, Benzaldehyd, Nitrotoluol, Furfurylalkohol, Äthylenglykolmonomethyläther* u. dgl. (**E. P. 430 080** vom 6/12. 1933, ausg. 11/7. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

Hermann Suida, Hans Pöll, Wien, und **Alfred Nowak**, Mödling b. Wien, Österreich, *Trennung von Kohlenwasserstoffölen in paraffinische und in naphthenische Fraktionen durch Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln.* Die Öle werden mit wasserfreiem Kresol extrahiert u. Raffinat u. Extrakt voneinander getrennt, worauf der Extrakt durch Zugabe von W. in eine naphthen. Schicht u. in eine aromat. Schicht, in der auch die asphalt. u. harzartigen Stoffe enthalten sind, zerlegt wird. (**F. P. 784 473** vom 15/12. 1934, ausg. 22/7. 1935. **E. P. 432 249** vom 17/12. 1934, ausg. 22/8. 1935. Beide Ö. Prior. 15/12. 1933.) JÜ. SCHMIDT.

Charles Walcott Stratford, Paris, Frankreich, *Fraktionierung von Kohlenwasserstoffölen.* Die Fraktionierung von KW-stoffölen wird in mehreren Stufen vorgenommen, wobei die Erhitzung der Öle in Wärmeaustauschern durch eine Ölfraktion, die beim Verf. gewonnen werden kann, erfolgt. (**E. P. 431 074** vom 12/1. 1934, ausg. 25/7. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Fraktionierte Destillation.* Um bei der Dest. von Mineralölen scharf geschnittene Fraktionen zu erhalten, werden aus der Dest.-Kolonne Seitenfraktionen entnommen u. in Sekundärkolonnen rektifiziert, wobei die verbleibenden Bodenfraktionen aus den Sekundärkolonnen wieder in die Hauptkolonne nahe der Entnahmestelle für die Seitenfraktionen eingeführt werden. Außerdem kann die Bodenfraktion der Hauptkolonne als Wärmequelle für die Sekundärkolonne verwendet werden, oder auch nach Aufheizung außerhalb der Hauptkolonne wieder in diese eingeführt werden. (**F. P. 786 038** vom 22/2. 1935, ausg. 24/8. 1935. Holl. P. 29/1. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

Lathrop Investment Corp., Los Angeles, übert. von **Nathan J. Lockhart**, Redondo, Calif., V. St. A., *Spalt- und Hydrierverfahren.* KW-stofföle werden in einer Schlange erhitzt, in eine Kammer zerstäubt u. in zerstäubtem Zustande in einer weiteren Kammer weiter erhitzt. In der 2. Kammer wird gleichzeitig W. in einer Rohrschlange erhitzt, in einem mit geschmolzenem Metall gefüllten Behälter zerstäubt u. dann mit den zerstäubten u. teilweise verdampften KW-stoffen vereinigt. Das Verf. soll ungewöhnlich hohe Ausbeuten an Bzn. liefern. (**A. P. 2 011 109** vom 2/7. 1932, ausg. 13/8. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

U. S. Hydrogenation Corp., Nevada, übert. von: **Ralph H. Mc Kee**, New York, N. Y., V. St. A., *Spalt- und Hydrierverfahren.* KW-stoffe werden mit W. im Verhältnis 1 : 0,6—1,5 in einer 1. Spaltzone unter Zusatz von H_2 bei Drucken unter 20 at, darauf in einer Verdampfungszone verdampft u. das Nichtverdampfte wird darauf in einer 2. Spaltzone bei höheren Tempp. ebenfalls mit H_2 weiter gespalten. Die Spaltprodd. aus der 2. Spaltzone werden in die Verdampfungszone eingeführt. In den letzten Abschnitten der beiden Spaltzonen werden die Spaltprodd. über Katalysatoren wie Cr, Ni, MoO_3, WO_3 geleitet. (**A. P. 2 028 795** vom 23/9. 1932, ausg. 28/1. 1936.) JÜ. SCHM.

Harry S. Reed, East Lansing, und **Ralph D. Lamie**, Detroit, Mich., V. St. A., *Spaltverfahren.* KW-stofföle werden in einer als Kugelmühle ausgebildeten Spaltanlage erst in einer Vorwärmerzone, dann in einer Spaltzone u. schließlich die Rückstände in einer Verkokungszone behandelt. Die dampfförmigen Prodd. werden zentral abgeführt u. fraktioniert. (**A. P. 2 022 054** vom 3/12. 1928, ausg. 26/11. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: **Victor Stapleton**, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Spaltverfahren.* KW-stofföle werden in einer Rohrschlange unter Druck gespalten u. in einer Rk.-Kammer ebenfalls unter Druck teilweise verdampft. Die Dämpfe werden in einer Hochdruckfraktionierkolonne (I) bis auf die Bznn. kondensiert. Das Kondensat wird unter Entspannung in einem Schnellverdampfer entspannt, worauf die hierbei erhaltenen Dämpfe in einer Niederdruckfraktionierkolonne (II) bis auf die Bznn. kondensiert werden. Aus den Dämpfen der Kolonne II werden die Bznn. kondensiert u. in die Kolonne I zur Erhöhung der Fraktionierung in dieser eingeleitet. Die nicht kondensierten Gase aus II werden komprimiert u. den Dämpfen aus I zugesetzt, worauf aus diesen das Bzn. kondensiert u. anschließend stabilisiert wird. (**A. P. 2 026 803** vom 15/7. 1933, ausg. 7/1. 1936.) JÜ. SCHMIDT.

Gasoline Products Co., Inc., Newark, N. J., übert. von: **Anne H. Cross**, Kansas City, Mo., V. St. A., *Spaltverfahren.* Gasöl wird in einer Rohrschlange u. einer Rk.-Kammer unter Druck in fl. Phase gespalten, die Rk.-Prodd. werden in eine Verdampfungszone eingeleitet, in die gleichzeitig ein Schweröl eingebracht wird, das vorher auf Tempp. oberhalb des Siedebereiches der leichteren u. mittleren Spaltprodd. erhitzt wurde. Der Rückstand aus der Verdampfungszone wird abgeleitet, während die Dämpfe in einer Fraktionierzone in Bzn. u. Gasöl fraktioniert werden; letzteres wird in die Spaltanlage zurückgeleitet. (**Can. P. 349 440** vom 12/1. 1934, ausg. 9/4. 1935.) JÜ. SCHM.

Texaco Development Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Charles Patton Wilson jr.**, Mc Pherson, Kan., V. St. A., *Spaltverfahren.* KW-stoffe werden unter Druck gespalten u. in einer Verdampfungszone vom Nichtverdampfbaren getrennt, worauf aus den Dämpfen das Bzn. herausfraktioniert wird. Dieses wird weiter unter Luftzusatz bei erhöhter Temp. u. unter Druck durch Polymerisation der zur Harzbldg. neigenden Anteile gegen Oxydation beständig gemacht, worauf die polymerisierten Anteile durch nochmalige Fraktionierung des Bzn. von diesem abgetrennt werden. (**Can. P. 350 763** vom 8/12. 1933, ausg. 4/6. 1936.) JÜ. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Joseph G. Alther**, Chicago, Ill., V. St. A., *Heizverfahren für Mineralölspaltung.* Die Erhitzung der zu spaltenden Öle erfolgt, nachdem diese zur Vorwärmung Rohrsätze, die durch Wärmeleitung beheizt werden, durchflossen haben, in weiteren Rohrsätzen, die durch Wärmestrahlung derart beheizt werden, daß die Beheizung nur von den Wandungen u. den h. Gasen, nicht aber durch Flammenberührung erfolgt. Hierdurch u. durch Teilung des Ölstromes in zwei gleiche parallele Ströme wird eine gleichmäßige u. gut regelbare Erhitzung erzielt, so daß Überhitzungen vermieden werden können. Die Erhitzerrohre sind in der Mitte der Heizkammern in zwei Reihen so angebracht, daß beide Reihen von beiden Seiten durch Wärmestrahlung beheizt werden. (**A. PP. 2 029 293** vom 10/8. 1933, ausg. 4/2. 1936, u. **2 029 294** vom 25/7. 1934, ausg. 4/2. 1936. **F. P. 777 355** vom 1/8. 1934, ausg. 18/2. 1935. A. Prior. 10/8. 1933.) JÜ. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen.* Diese werden in der Dampfphase zwischen 110 u. 315° mit H_2SO_4 u. Sulfonsäuren behandelt. Als Sulfonsäuren sind geeignet: Sulfurierungsprodd. von Aromaten oder von Nitro-, Halogen- oder Oxyverbb. von Aromaten oder anderen cycl. Verbb., von Olefinen, Aldehyden oder Ketonen cycl. Verbb. (**A. P. 2 029 115** vom 14/12. 1931, ausg. 28/1. 1936.) JÜ. SCHMIDT.

Atlantic Refining Co., Philadelphia, übert. von: **Seymour W. Ferris**, Lansdowne, Pa., V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen.* Diese werden mit Nitrobenzol extrahiert, worauf das Raffinat gegebenenfalls nach Verd. in der Kälte mit H_2SO_4 nachbehandelt wird. (**Can. P. 350 056** vom 17/6. 1932, ausg. 7/5. 1935. A. Prior. 26/6. 1931.) JÜ. SCHMIDT.

Pape & Co. G. m. b. H., Deutschland, *Aufarbeitung von Säureschlamm.* Dieser wird mit 20—50% W. verd. u., gegebenenfalls unter Druck, auf Tempp. bis 220° erhitzt, wobei das Gemisch sich in Säure, Teer u. Gase (SO_2) trennt. Der Teer wird anschließend auf Koks dest. (**F. P. 793 283** vom 3/8. 1935, ausg. 21/1. 1936. D. Priorr. 4/8. u. 4/12. 1934.) JÜ. SCHMIDT.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: **Harry W. Thompson** und **John T. Rutherford**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Hydrolyse von Säureschlamm aus der Mineralölraffination.* Die Zers. von Säureschlamm mit W. u. Dampf wird in einem in 2 ungleichgroße Teile geteilten Behälter derart vorgenommen, daß Säureschlamm, W. u. Dampf in den kleineren eingeleitet wird, von dem das Gemisch in den größeren gelangt. Aus diesem werden Teer u. entwickelte Gase etwa in Höhe der Phasengrenze zwischen Teer u. Säure u. die Säure unten abgezogen. (**A. P. 2 026 714** vom 27/5. 1930, ausg. 7/1. 1936.) JÜ. SCHMIDT.

Standard Oil Co., übert. von: **Robert E. Burk**, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Raffination von Benzinen.* Diese werden zur Erhöhung ihrer Beständigkeit mit *Äthylenbromid* versetzt u. darauf mit NH_3 behandelt. (**Can. P. 347 582** vom 29/5. 1933, ausg. 15/1. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

Phillips Petroleum Co., übert. von: **Walter A. Schulze** und **Lovell V. Chaney**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen, insbesondere von Benzinen.* Diese werden mit Hypochloriten behandelt. Hierbei wird ein Teil der Mercaptane in Disulfide, ein Teil in Alkylschwefelchloride umgewandelt. Die letzteren verbleiben im Bzn. u. verursachen dessen Lichtempfindlichkeit. Um diese zu beheben, wird der Hypochloritbehandlung eine solche mit stark alkal. Lsgg. von Alkali- oder Erdalkalisulfiten, -cyaniden oder -stanniten nachgeschaltet. (**A. P. 2 028 998** vom 2/12. 1933, ausg. 28/1. 1936.) JÜ. SCHMIDT.

Phillips Petroleum Co., übert. von: **Albert E. Buell** und **Walter A. Schulze**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Entschwefelung von Kohlenwasserstoffölen.* Leichtöldämpfe werden bei 310—400° u. 2—10 Sek. Berührungszeit über Bauxit geleitet. Hierbei wird der S-Geh. um 25—40% erniedrigt gegenüber etwa 20% bei gleicher Arbeitsweise über Fullererde. Der ausgebrauchte Kontakt wird mit W.-Dampf bei 425—450° regeneriert. 1 t Bauxit reicht für etwa 500—800 Gall. Bzn. In gleicher Weise können auch Vanadinite oder Chromite, insbesondere rohe Erze, als Kontakte verwendet werden. (**A. PP. 2 016 271** vom 10/9. 1932, u. **2 016 272** vom 10/6. 1932, ausg. 8/10. 1935.) JÜ. SCHM.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Aristid V. Grosse**, Chicago, Ill., V. St. A., *Entschwefelung von Kohlenwasserstoffölen durch raffinierende Hydrierung.* Öle werden über Thiomolybdaten wie $Na_2Mo_2S_7 \cdot n\,H_2O$ oder Thiowolframaten bei etwa 220—500° bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck behandelt. Statt der Alkalien können Salze von Cu, Ag, Au, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Hg, Ce, Sn, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Pt verwendet werden. Bei der Entschwefelung gasförmiger KW-stoffe wie Spaltgase werden Tempp. von 550—750° verwendet. Der S-Geh. kann bis unter 0,1% sinken. (**A. P. 2 029 100** vom 5/10. 1931, ausg. 28/1. 1936.) JÜ. SCHMIDT.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Entasphaltierung von Kohlenwasserstoffölen.* Die Öle werden in einem aliphat. Alkohol mit 4 oder mehr C-Atomen oder in einem Alkohol eines niederen cycl. KW-stoffes gel. u. darauf wird der Asphalt mit Methanol, A., Propanol, Isopropanol, zwei- u. dreiwertigen Alkoholen, wie Glykol oder Glycerin oder mit Ketonen gefällt. Als Lösungsmm. werden genannt: *Butanole, Pentanole, Hexanole, Dodekanol, Tetradekanol,* das techn. Hydrierungsprod. von *Dodecylen-* u. *Tetradecylenalkohol* („*Lorol*"), *2,4-Dimethyl-3-pentanol, 2-Methyl-1-cyclopentanol, 2,4-Dimethyl-1-cyclopentanol, Cyclohexanole.* (**F. P. 785 349** vom 6/2. 1935, ausg. 7/8. 1935. A. Prior. 27/2. 1934.) JÜ. SCHMIDT.

Union Oil Co. of California, übert. von: **Ulric C. Bray**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Entasphaltierung von Mineralölen, insbesondere Schmierölfraktionen.* Paraffinfreie Öle werden in fl. Propan gel. u. zwecks Abscheidung des Asphalts auf etwa —17 bis —40° gekühlt, worauf die Propanlsg. vom Asphalt getrennt wird. Enthalten die zu behandelnden Öle neben Asphalt auch Paraffin, so wird so gearbeitet, daß sich mit dem Asphalt keine wesentlichen Mengen Paraffin abscheiden. Anschließend an die Asphaltabscheidung wird dann das Paraffin ebenfalls durch Kühlung des in Propan gel. Öles entfernt. (**A. PP. 2 010 007** u. **2 010 008**, beide vom 6/3. 1933, ausg. 6/8. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Jacque C. Morrell** und **Charles G. Dryer**, Chicago, Ill., V. St. A., *Antioxydationsmittel.* Benzine, insbesondere Spaltbenzine, werden sehr geringe Mengen (0,01%) einer zwischen 200 u. 325°, vorzugsweise zwischen 250 u. 275°, sd. Fraktion von Steinkohlenteeren zugesetzt. Es können auch die Alkaliauszüge der betreffenden Fraktionen verwendet werden. (**A. P. 2 011 029** vom 11/1. 1932, ausg. 6/8. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

John Wesley Orelup, Summit, N. J., V. St. A., *Antioxydationsmittel.* Benzinen werden geringe Mengen von Leukoanthrachinonverbb. zugesetzt, die freie OH-Gruppen enthalten sollen, jedoch nicht in 9,10-Stellung oder an den C-Atomen, die die Chinongruppen tragen können. Beispiele: *Leukochinizarin, -purpurin, -alizarin, -polyoxyanthrachinone.* Die Antioxydationsmittel können in Bzl. gel. u. dann den Benzinen zugesetzt werden. (**A. P. 2 016 648** vom 16/9. 1931, ausg. 8/10. 1935.) JÜ SCHMI.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **William S. Calcott**, Woodstown, N. J., und **Ira E. Lee**, Wilmington, Del., V. St. A., *Antioxydationsmittel.* Den Bznn. werden 0,001—0,1% Kresol zur Verhinderung der Harzbldg. in ihnen zugesetzt. (**Can. P. 347 521** vom 19/12. 1933, ausg. 15/1. 1935.) JÜ. SCHM.

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Antioxydationsmittel für Benzine.* Diesen werden geringe Mengen von aromat. Oxy- oder Aminosäuren, wie *Salicylsäure, Anthranilsäure, Protocatechusäure, Gallussäure* oder die entsprechenden Säuren der Naphthalin- oder Anthracenreihen zugesetzt, um eine Verfärbung zu verhindern. (**F. P. 785 348** vom 6/2. 1935, ausg. 7/8. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Julius F. T. Berliner**, Wilmington, Del., V. St. A., *Motortreibmittel*, bestehend aus etwa 71% Methanol, 5% Bzl., 9% Ricinusöl u. 15% der Nebenprodd. der Methanolsynthese (Kp. 133—200°). (**A. P. 2 010 005** vom 6/4. 1932, ausg. 6/8. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

Gulf Refining Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: **Karl P. Mc Elroy**, Washington, D. C., V. St. A., *Alkoholhaltiges Motortreibmittel.* Zur Herst. von homogenen A.-Bzn.-Gemischen werden techn. A. u. Bzn. an verschiedenen Stellen (das Bzn. an tieferer Stelle) in eine Entwässerungskolonne eingeführt. Die Temp. der Kolonne wird so geregelt, das unten A. u. Bzn. in etwa den zugegebenen Mengen wasserfrei ablaufen, während ein azeotropes Gemisch von W.-A.-Bzn. die Kolonne als Dampf verläßt. (**A. P. 2 012 199** vom 15/3. 1933, ausg. 20/8. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

International Hydrogenation Patents Co., Ltd., Vaduz, Liechtenstein, *Motortreibmittel.* Rohes Schwerbenzol wird in eine unter 130° sd. u. eine zwischen 130 u. 250° sd. Fraktion geteilt u. die höhersd. einer raffinierenden Hydrierung unter Druck unterworfen, worauf beide Fraktionen wieder vereinigt werden. (**Can. P. 349 448** vom 2/1. 1934, ausg. 9/4. 1935. D. Prior. 13/1. 1933.) JÜ. SCHMIDT.

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., u. Wilmington, Del., V. St. A., *Dieselöl.* Als Dieselöl werden Kerosen oder höhersd. Fraktionen mit einem Zusatz von 0,1—5% eines Esters, wie *Amylbutyrat, sekundäres Butylnaphthenat, Phenylacetat, Amylstearat*, versetzt. Daneben können noch als schmierend wirkende Stoffe akt. Halogenverbb., wie CCl_4, *Benzylchlorid*, CCl_3H, *Hexachlorbenzol*, S-Verbb., wie sie durch Verkoken von fetten oder mineral. Ölen mit S erhalten werden, oder Sn- u. Pb-Verbb., wie *Bleioleat*, u. kolloidaler Graphit zugesetzt werden. (**E. P. 432 592** vom 21/3. 1934, ausg. 29/8. 1935. A. Prior. 11/7. 1933.) JÜ. SCHMIDT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Paul L. Salzburg** und **Wesley R. Peterson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Dieseltreibstoff.* Zwecks Erniedrigung des Zündpunktes werden Dieselölen geringe Mengen von Stoffen folgender Strukturen zugesetzt:

1. $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N-N=O$ 2. $\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\!>\!C-N=O$ 3. $R=N-N=O$

1. wie Nitrosodimethylanilin, -dibutylamin, -diisopropylamin, -methylbutylamin, -vinylmethylamin, -diisobutylamin, 2. wie Trimethylnitrosomethan, tertiäre Nitrosoheptane u. -octane, 3. wo R=N ein cycl., sekundäres Aminoradikal, wie Piperidin, Morpholin, Pyrrolidin, Carbazol bedeutet, 4. Oxime wie in E. P. 429 763 (C. **1936**. I. 2269) beschrieben. (**A. P. 2 009 818** vom 6/12. 1932, ausg. 30/7. 1935.) JÜ. SCHMI.

Arthur A. Roberts, London, England, *Heizöl*. Heizöle werden zwecks Verbesserung ihrer Brenneigg. mit W. (etwa 4%) unter Zusatz von Casein oder Kohlenhydrat-Kolloiden, wie Stärke, emulgiert. Zur Verbesserung der Verbrennung kann außerdem noch eine in W. l. Borverb., wie Borsäure, zugesetzt werden. (**E. P. 434 109** vom 16/6. 1934, ausg. 26/9. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

Arthur A. Roberts, London, England, *Heizöl*. Heizölen oder Kohle-Ölgemischen wird zur Regelung der Verbrennung eine in W. u. in Öl unl. Borverb., wie Borwolframat, Borsilicate, Calciumborat, Aluminiumborat, unter Verwendung von Casein, Stärke oder ähnlichen Dispergierungsmassen zugesetzt. Gegebenenfalls kann die Borverb. vorher bereits mit W. u. dem Dispergierungsmittel emulgiert sein, so daß die fertige Emulsion mit dem Heizöl oder dem Kohle-Ölgemisch emulgiert wird. (**E. PP. 434 180** u. **433 348**, beide vom 26/5. 1934, ausg. 12/9. bzw. 26/9. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

Vacuum Oil Comp., Frankreich, *Herstellung flüssiger Schmiermittel aus Mineralölen von hoher Viscosität*. Salbenartige Mineralöle werden durch Zusätze von *Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Chlf.* u. dgl. verflüssigt. Die so verflüssigten Öle werden auf die zu schmierenden Flächen, z. B. Metallkabel oder Flächen zwischen eng aneinanderliegenden Metallflächen, in die konsistente Öle nicht eindringen würden, aufgebracht. Wenn dann die behandelten Flächen im Gebrauch w. werden, verdampfen die Zusätze u. es bleiben zähe, gut schmierende Ölfilme zurück. (**F. P. 790 326** vom 21/5. 1935, ausg. 19/11. 1935. D. Prior. 29/5. 1934.) JÜ. SCHMIDT.

Indian Refining Co., Lawrenceville, Ill., übert. von: **Francis Xavier Govers**, Vincennes, Ind., V. St. A., *Schmieröl aus einem paraffinischen oder gemischtbasischem Rohöl*. Es soll bei 210° F eine Viscosität zwischen 50—50 Sayboltsek., einen Viscositätsindex über 80 u. einen Stockpunkt unter 0° F haben. (**Can. P. 348 045** vom 6/4. 1932, ausg. 5/2. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Ulric B. Bray**, Los Angeles, und **Claude E. Swift**, Glendale, Calif., V. St. A., *Raffination von Schmierölfraktionen*. Diese werden mit einem Lösungsmittelgemisch aus leichten KW-stoffen u. Naphthene lösenden Stoffen wie *fl.* SO_2, *Nitrobenzol, Furfural, Anilin, Dichlordiäthyläther* in Raffinat u. Extrakt zerlegt, worauf das Raffinat ohne Abtrennung von den leichten KW-stoffen nochmals mit einem Lösungsm., der 2. Gruppe jedoch bei etwas höherer Temp. extrahiert wird. (**A. P. 2 026 729** vom 28/11. 1932, ausg. 7/1. 1936.) JÜ. SCHMIDT.

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Bernard Harvey Shoemaker**, Hammond, Ind., V. St. A., *Stabilisieren von Ölen, insbesondere von Schmierölen*. Diesen werden 0,001—1,0% von Metallverbb. der Alkali- oder Erdalkalimetalle mit Amiden zugesetzt. Genannt werden: *Na-Diäthylamid, Dipropylamid, -Dimethylamid, -Dibutylamid, -Diamylamid, -Dihexylamid, -Amid, -Propylamid, -Butylamid, -Amylamid, -Hexylamid, -Äthylpropylamid, -Äthylbutylamid, -Äthylamylamid, -Propylbutylamid, -Isopropylbutylamid, -Methyläthylamid, -Methylpropylamid, -Methylbutylamid, -Methylamylamid, -Diisopropylamid, -Phenylamid, -Naphthylamid, -Phenylmethylamid, -Phenyläthylamid, -Phenylbutylamid, -Diphenylamid, -Naphthylmethylamid, -Benzylamid, -Dibenzylamid*, -Verbb. von *Toluylaminen, Chloranilinen, Aminophenolen, Benzidin*, sowie die entsprechenden Verbb. von K, Li, Mg, Ca, Ba, Al. Statt obiger Verbb. können den Ölen auch die kolloidal verteilten Metalle u. die entsprechenden Amine oder NH_3 zugesetzt werden. (**A. P. 2 012 918** vom 3/11. 1932, ausg. 27/8. 1935.) JÜ. SCHMIDT.

Shell Development Co., San Francisco, Cal., V. St. A., übert. von: **Adrianus Johannes van Peski**, Bussum, Holland, *Stockpunktserniedriger für Wachse enthaltende Mineralöle*, bestehend aus den Kondensationsprodd. aliphat. Carbonsäuren (Stearin-, Myristin-, Palmitin-, Olein-, Laurinsäure u. dgl.) mit Saccharosen, die mindestens 1 cycl. Gruppe u. nicht mehr als 2 Monosaccharosen im Molekül enthalten. — 0,5% *Octastearinsaccharose* senkt den Stockpunkt von Schmierölen um etwa 16°. Ähnliche Wrkgg. weisen ferner auf *Octastearyllactose, Tetrastearinglucose*. (**A. P. 2 022 990** vom 6/2. 1934, ausg. 3/12. 1935. Holl. Prior. 5/7. 1932.) KÖNIG.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: **Ulric B. Bray**, Palos Verdes Estates, und **Lawton B. Beckwith**, San Pedro, Cal., V. St. A., *Asphaltherstellung*

durch Oxydieren von Öl, Trennen des erzeugten Asphalts in eine Öl- u. eine Bitumenfraktion u. Mischen der letzteren mit Öl von einem Flammpunkt zwischen 375 u. 425° F u. einer Viscosität von 800—2000 Saybold-Sek. bei 100° F. (**A. P. 2 029 290** vom 7/8. 1933, ausg. 4/2. 1936.) Brauns.

Union Oil Co. of California, übert. von: **Edward G. Ragatz**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Asphaltherstellung* durch Mischen u. Oxydieren von Öl mit sauerstoffhaltigen Gasen bei erhöhter Temp., z. B. 480° F, sowie Erhöhen der Temp. auf z. B. 650° F u. Polymerisieren der Öle unter so hohem Druck, daß die verdampfenden Ölanteile nicht entweichen können. Der F. beträgt dann 208°. Durchdringungszahl ist 25 bei 77° F. (**A. P. 2 029 504** vom 6/11. 1933, ausg. 4/2. 1936.) Brauns.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: **Felton S. Dengler**, **Earl W. Gardner** und **Dudley H. Felder**, Port Neches, Tex., V. St. A., *Asphaltherstellung* aus gespaltenen Rückständen der therm. Umwandlungsprodd. von Mineralöl. Die Rückstände enthalten viele unstabile, in CCl_4 unl. Anteile. Sie werden daher zunächst mit Luft geblasen u. dann mit luftgeblasenen ungespaltenen Asphaltrückständen gemischt u. gemäß Beispiel auf 240° erhitzt. Die Löslichkeit von CCl_4 wird dadurch von 94 auf 96,6% erhöht. (**A. P. 2 024 096** vom 23/2. 1932, ausg. 10/12. 1935.) Brauns.

Union Oil Co. of California, übert. von: **Philip Subkow**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Trennung der Wachsanteile von Asphalt* durch Behandlung mit einer Mischung von fl. Propan u. SO_2. Das Wachs löst sich in Propan, der Asphalt in SO_2. (**Can. P. 348 720** vom 10/4. 1933, ausg. 5/3. 1935. A. Prior. 16/5. 1932.) Brauns.

American Rolling Mill Co., übert. von: **George R. Hoover**, Middletown, O., V. St. A., *Entfernung der ungesättigten Verbindungen aus Asphalt* durch Zusatz von etwa 2% NH_3-Gas, berechnet auf die zum Blasen bei erhöhter Temp. verbrauchte Luftmenge. (**A. P. 2 026 039** vom 15/7. 1932, ausg. 31/12. 1935.) Brauns.

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., V. St. A., übert. von: **Charles M. Baskin**, Montreal, Quebec, Canada, *Kalt verlegbare Straßenbaumischung.* Steinmaterial wird mit Heizöl u. hierauf mit gepulvertem Alphalt gemischt. Das Ganze wird dann nochmals mit Heizöl vermengt. (**Can. P. 351 222** vom 8/12. 1933, ausg. 25/6. 1935. A. Prior. 27/6. 1933.) Hoffmann.

Louis Henri Félix Loth, Frankreich, *Herstellung von Füllstoffen für bituminöse Bindemittel.* Mehlförmige Mineralien werden mit einer Lsg. aus bituminösen, harzigen oder öligen Stoffen behandelt, so daß sie sich mit einer dünnen Schicht aus diesen Stoffen überziehen. Hierauf werden sie mit bituminösen Bindemitteln vermischt. (**F. P. 790 040** vom 15/5. 1935, ausg. 12/11. 1935.) Hoffmann.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, *Herstellung von hellfarbigen, bituminösen Straßen- und Bodenbelägen.* Einem Gemisch aus Bitumen u. Gesteinklein wird ein hellfarbiges Metallpulver, z. B. Al- oder Al-Bronzepulver, zugesetzt. Die M. wird dann in üblicher Weise verlegt. (**Schwz. P. 180 614** vom 21/3. 1935, ausg. 1/2. 1936. Holl. Prior. 13/8. 1934.) Hoffmann.

E. R. Zetter & Co., Solothurn, Schweiz, *Herstellung eines haltbaren Asphaltdeckbelages mit rauher Oberfläche.* Die Unterlage wird mit einem Öl, z. B. Dieselöl, besprengt u. mit Asphaltpulver bestreut. Hierauf wird mit Öl getränktes Hartmaterial von 1—15 mm Körnung aufgetragen u. eingewalzt. (**Schwz. P. 180 616** vom 28/5. 1935, ausg. 16/1. 1936.) Hoffmann.

[russ.] **Untersuchungen über Erdöl.** Sammlung von Aufsätzen. Swerdlowsk-Moskau: Onti 1935. (74 S.).

XXI. Leder. Gerbstoffe.

W. A. Goldstein, *Methodik zur Bereitung von Samtleder aus Ausschußkalbleder.* Vorschrift zur Herst. von schwarzem u. farbigem Schuhsamtleder. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind. Gesammelte Arb. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut koshewennoi Promyschlennosti. Sbornik Rabot] **1934**. Nr. 5. 41—43.) Schönfeld.

W. G. Babakina und **K. S. Kutukowa**, *Rötung von weißgegerbtem Leder.* Vff. beschreiben u. erklären die Entstehung von roten Flecken auf „weißgegerbtem" Leder (!). (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] **14**. 703—04. 1935.) Schachowskoy.

W. G. Babakina und **K. S. Kutukowa**, *Methoden der mikrobiologischen Kontrolle von Rohhäuten.* Vff. machen darauf aufmerksam, daß die Beurteilung der Qualität der Rohhäute nach subjektiven Prüfmethoden, wie z. B. Feststellung des Ammoniak-

geruchs, der Schlüpfrigkeit, der Verfärbung der Hautteile, der Haarlässigkeit usw., nicht eindeutig genug ist. Es wird empfohlen, weitere Unters.-Methoden heranzuziehen, vor allem mikrobiol., die in Verb. mit anderen, qualitativen Rkk. zuverlässige Ergebnisse liefern sollen. Die empfohlene Analysenmethode, für deren Durchführung genaue Vorschriften gegeben werden, wird als besonders geeignet für Betriebslaboratorien bezeichnet. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind. Gesammelte Arb. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut koshewennoi Promyschlennosti. Sbornik Rabot] **1935**. Nr. 7. 3—25.) SCHACHOWSKOY.

J. D. Kawersnewa und **J. S. Mosskowa**, *Physikalisch-chemische Kennzeichen der Bereitschaft der Blöße zum Gerben.* Vff. stellen fest, daß bei der Verarbeitung der Rohhäute zu gerbfertigen Blößen bis jetzt noch keine genügend eindeutigen Kennzeichen für das Ende des Äscherungsvorganges bekannt sind. Es wurden viele Unterss. ausgeführt, um solche Kennzeichen zu finden. Dabei zeigte es sich, daß beim Äschern der Häute mit Kalk die Anzahl der akt. Zentren der Kollagensubstanz u. damit auch die Aufnahmefähigkeit für Gerbstoffe vergrößert wird. Hierbei steigt die Menge des festgebundenen W. an, während das ungebundene Quellungswasser abnimmt. — Beim Bearbeiten des Kollagens mit Natriumsulfid tritt starke Quellung ein. Die Menge des capillaren (ungebundenen) W. wird größer, des gebundenen dagegen geringer. Die mit Na_2S behandelte Blöße nimmt weniger Gerbstoff auf als die mit Kalk geäscherte. Je länger die Rohhäute mit Na_2S oder Kalk behandelt werden, desto schneller erfolgt die Diffusion der Tannide beim Gerben. Vff. nehmen an, daß die Gerbstoffe nicht durch die Capillarräume diffundieren, sondern die Eiweißsubstanz selbst durchdringen; sie sind der Meinung, daß der Grad der Äscherung wohl am besten durch die Best. der Quellungsfähigkeit (wobei die Summe aus gebundenem plus capillarem W. zu bestimmen ist) u. der Elastizität der Blöße (event. in Zusammenhang mit Best. der Diffusionsgeschwindigkeit der Gerbstoffe) bestimmt werden kann. (Zentr. wiss. Forsch.-Inst. Leder-Ind. Gesammelte Arb. [russ.: Zentralny nautschno-issledowatelski Institut koshewennoi Promyschlennosti. Sbornik Rabot] **1935**. Nr. 7. 26—47.) SCHACHOWSKOY.

M. J. Ssergejew und **M. S. Strojew**, *Expreßmethode zur Feuchtigkeitsbestimmung in der Blöße und im fertigen lohgaren und Chromleder.* H_2O-Best. in lohgarem Leder: 2—3 g zerkleinerten Leders werden 1 Stde. bei 130° getrocknet, gewogen u. nochmals $^1/_2$ Stde. getrocknet. Chromgegerbtes Leder: Man trocknet 1,5 Stde. bei 130°, dann nochmals $^1/_2$ Stde. Blöße: 1-std. Trocknen bei 130°, Wägen, $^1/_2$-std. Trocknen u. Wägen. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S. S. S. R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S. S. S. R.] **14**. 335—36. 1935.) SCHÖNFELD.

Je. Owetschkiss und **M. Bychatzkaja**, *Bestimmungsmethodik des Lederwiderstandes durch hydrothermische Einwirkung.* Vff. schlagen vor, zur Prüfung der Lederfabrikate die Widerstandsfähigkeit gegenüber „hydrotherm." Einww. zu prüfen. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S.S.S.R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S.S.S.R.] **14**. 628. Okt. 1935.) SCHACHOWSKOY.

L. Masner und **V. Samec**, *Vergleichsversuche in der Abnutzung bei Sohlenleder auf dem Apparate von Thuau.* Die Ergebnisse der Prüfungen der Lederabnutzung im App. von THUAU standen in keinem Verhältnis zu den Ergebnissen der chem. Analyse. (Techniká Hlídka Koželužská **11**. 33—34. 41—42. 1935.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung gerbend wirkender Kondensationsprodukte aus Dioxydiphenylsulfonen, schwefligsauren Salzen und Formaldehyd.* Die Ausgangsstoffe werden bei Tempp. über 100° unter erhöhtem Druck miteinander kondensiert, wobei in jedes Sulfonmol. 1 oder 2 $CH_2 \cdot SO_3H$-Gruppen eintreten. — 125 Teile *Dioxy-4,4'-diphenylsulfon* werden mit einer Lsg. von 126 wasserfreiem Na_2SO_3 u. 150 30%ig. Formaldehyd in 500 W. im geschlossenen Gefäß 36 Stdn. auf 155—160° erhitzt. — In ähnlicher Weise können *Dioxy-4,4'-dimethyl-3,3'-diphenylsulfon, Dioxy-2,2'-diphenylsulfon* u. dgl., ferner K-, NH_4- u. Ca-Sulfit sowie Trioxymethylen u. dgl. verwendet werden. Die Rk.-Prodd. werden mit verd., z. B. 20—25%ig. H_2SO_4 angesäuert, kurz aufgekocht u. auf dem W.-Bad oder bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingedampft. (**Holl. P. 37 539** vom 7/7. 1934, ausg. 15/2. 1936. D. Prior. 8/8. 1933.) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Neue Kondensationsprodukte aus Sulfitablauge* (I). Lsgg. von *Ligninsulfonsäuren* (II), besonders I, werden entweder mit Kondensationsprodd. aus hydroxylhaltigen aromat. Verbb. u. Stoffen, die aromat. Kerne miteinander verknüpfen, besonders S oder Chlorschwefel, vorteilhaft unter

Mitwrkg. eines Aldehyds, oder mit *Dioxydiarylsulfonen* u. Aldehyden oder ihren Kondensationsprodd. behandelt. — 24 Teile *Dioxydiphenylmethan* werden unter Rühren kurze Zeit mit 124 I (von 35° Bé) auf 70° erhitzt. Ähnliche Prodd. erhält man u. a. aus *Phenol* u. *Formaldehyd* oder *Chloraceton* oder aus *Chlorphenol, Kresol, Salicylsäure* u. Aldehyd oder H_2SO_4 mit II. Die erhaltenen Stoffe sind als *Gerbmittel* verwendbar. (**F. P. 794 078** vom 21/8. 1935, ausg. 7/2. 1936. D. Priorr. 22/8., 12/9. u. 17/10. 1934.) Donat.

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

W. Simon, *Die Kolloidchemie im Dienste der Hautleimfabrikation.* Angabe eines Verf., um Leimleder ohne Kalkung direkt durch Waschung in einen kochreifen Zustand überzuführen. (Kunstdünger u. Leim **32.** 366—69. Dez. 1935.) Scheifele.

Hans Hadert, *Neuere Verleimungstechnik.* Streckungsmittel für Tierleim, Caseinleim u. Blutalbumin. (Holztechn. **16.** 70—72. 5/3. 1936.) Scheifele.

W. R. Horn und **J. H. Mennie**, *Messungen der Hitzekapazität an Gelatinegelen.* III. (II. vgl. Hampton u. Mennie, C. **1934. II.** 3344.) Es wird die Hitzekapazität von Gelatinegelen zwischen 0 u. 25° gemessen. Die Differenz zwischen der so gefundenen Kapazität u. derjenigen von trockener Gelatine ergab die Kapazität des an die Gelatine gebundenen W. Die zur Erhitzung von Gelatinegelen von 0 auf 25° notwendige Wärmemenge ist größer als die Summe der Hitzekapazitäten der vorhandenen W.-Menge u. derjenigen der trockenen Gelatine. Die Messungen werden in verschiedenen Konzz. ausgeführt u. ein konstanter Kapazitätswert von 6,7 cal für 1 g trockene Gelatine in Gelen unter 52% gefunden. Es wird gefolgert, daß bei 25° weniger W. gebunden ist als bei 0°. Betrachtet man die Hitzekapazität als Funktion der Gelkonz., so erhält man in der Kurve bei 0,52 g W. per Gramm trockene Gelatine einen scharfen Knick. Daraus wird auf die Existenz von zwei verschiedenen Typen der W.-Bindung geschlossen, wobei das fest gebundene W. nicht in die lose gebundene Region zu entweichen imstande ist. (Canad. J. Res. **12.** 702—06. 1935.) Bach.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Vorbehandlung von tierischen Rohhäuten für die Leim- und Gelatinegewinnung* vor der Äscherung, dad. gek., daß die Häute in feuchtem Zustande durch Gefrierenlassen in ihrem Fasergefüge mechan. aufgelockert u. gegebenenfalls vorher, z. B. mit alkal. oder sauren Mitteln, zum Quellen gebracht werden. — Z. B. werden 1,8 kg Kalbshaut in wasserfeuchtem Zustande etwa 16 Stdn. bei —10° ausgefroren. Im Anschluß daran wird die in ihrem Gefüge gelockerte Haut 1 Woche in 10%ig. NaOH geäschert. Dann befreit man die Haut durch Waschen mit W., Ansäuern mit verd. H_2SO_4 u. nachmaligem Wässern von der NaOH, übergießt mit 1,5 l W. u. verkocht 5 Stdn. bei 55°. Die ausgeschmolzene Gelatine wird filtriert, zum Erstarren gebracht, in Scheiben geschnitten u. getrocknet. (**D. R. P. 624 783** Kl. 22i vom 5/3. 1933, ausg. 28/1. 1936.) Seiz.

Perkins Glue Co., Del., übert. von: **Gordon A. Pierson**, Lansdale, Pa., V. St. A., *Klebstoff für die Holzverleimung*, bestehend aus einer trockenen Mischung aus roher Cassavastärke mit einem geringen Geh. an Kupfersalzen. Zur Herst. eines Klebstoffes verwendet man eine Mischung, die 0,2% $CuSO_4$ enthält. 100 (Teile) dieser Mischung werden mit 200 W. versetzt u. nach dem Zusatz von 3 NaOH, gel. in 15 W., durch Erhitzen in Lsg. gebracht. (**A. P. 2 030 073** vom 22/3. 1930, ausg. 11/2. 1936.) Seiz.

Albert Mang und **Heinrich Groh**, Saarbrücken, *Herstellung eines zum Aufkleben von Papier auf Werkstoffe aller Art bestimmten Klebemittels*, dad. gek., daß man eine durch Eintragen von 10 (g) zerkleinertem Rohkautschuk in eine auf etwa 50° erwärmte Lsg. von 75 Gummi arabicum in 100 W. erhaltene Mischung in 300 kochendes gesätt. Kalkwasser einträgt u. nach 30 Min. Kochdauer mit 5 Na_2SO_4 versetzt, die so erhaltene Mischung mit einem durch Kochen von 50 Stärke u. 300 gesätt. Kalkwasser erhaltenen Stärkekleister u. einer Lsg. aus 50 Wasserglas in 500 W. vermischt, etwa 20 Min. kocht u. dann abkühlen läßt. (**D. R. P. 626 010** Kl. 22i vom 5/1. 1934, ausg. 19/2. 1936.) Seiz.

Boston Blacking & Chemical Co., Boston, Mass., übert. von: **Alexander D. Macdonald**, Malden, Mass., V. St. A., *Aufkleben von Sohlen auf Schuhwerk.* Bei der Verwendung von Ledersohlen werden dieselben am Rande aufgerauht u. mit einer Klebstofflsg., bestehend aus: 55,1 (kg) Kautschuk, 0,275 S, 2,48 Harz, 0,318 *Phenyl-β-naphthylamin* (I) u. 103,2 Bzl., bestrichen. Dann versieht man den Schuhteil mit einer Kautschukdispersion, bestehend aus: 87,5 (kg) Latex (60% Kautschukgeh.), 1,13 Kaut-

schuk, 1,04 Bzl., 6,02 $CHCl_3$, 1,88 $C_6H_5 \cdot CH_3$, 3,17 I, 1,51 Nekal, 4,15 W., 2,73 Äthylendiamin. Nach dem Trocknen werden beide Oberflächen mit einer Lsg. aus (I) 6,6 kg Kautschukcrepe, 5,3 h. mastiziertem Kautschuk, 100,5 Bzl. u. 0,1 I angefeuchtet u. unter starkem Druck miteinander verpreßt. — Bei der Verwendung von Kautschuksohlen wird sowohl die Kautschuksohle als die Schuhteile nach dem Aufrauhen mit einer Kautschukdispersion, bestehend aus: 86,6 (Teilen) Latex (60% Kautschukgeh.), 3,7 I, 2,2 $C_6H_5 \cdot CH_3$, 6,9 $CH \cdot Cl_3$, 1,7 Nekal u. 4,8 W., bestrichen, nach dem Trocknen mit Lsg. I angefeuchtet u. unter starkem Druck verpreßt. (**A. PP. 2 024 235** u. **2 024 236** vom 30/11. 1934, ausg. 17/12. 1935.) SEIZ.

Boston Blacking & Chemical Co., Boston, Mass., übert. von: **Alexander D. Macdonald**, Malden, Mass., V. St. A., *Verkleben des Nahtrandes von Rahmenschuhwerk*, dad. gek., daß sowohl der Rand des Schuhwerks als auch die Schuhsohle zunächst mechan. aufgerauht u. dann mit einer Kautschukdispersion, bestehend aus 2,82 (Teilen) Latex (60% Kautschukgeh.), 0,11 *Phenyl-β-naphthylamin* (I), 0,01 $C_6H_5 \cdot CH_3$, 0,05 $CHCl_3$, 0,01 Nekal u. 2,11 W., bestrichen wird. Nach dem Trocknen des Klebstoffes wird derselbe mit einer Lsg. aus 6,6 Kautschukcrepe, 5,3 h. mastiziertem Kautschuk, 0,1 I in 100,5 Bzn. angefeuchtet u. beide Teile unter starkem Druck miteinander verklebt. (**A. P. 2 024 237** vom 30/11. 1934, ausg. 17/12. 1935.) SEIZ.

XXIV. Photographie.

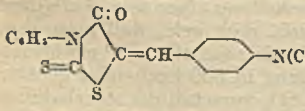
J. E. de Langhe, *Die ideale Farbempfindlichkeit eines photographischen Aufnahmematerials. — Grundgleichung.* (Vgl. C. **1935**. I. 3376.) (Wis- en natuurkund. Tijdschr. 7. 233—37. 1935.) R. K. MÜLLER.

Eastman Kodak Co., übert. von: **George Earle Fallesen** und **Cyril J. Staud**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Auskopieremulsion.* Zu einer $AgNO_3$-Lsg. wird zunächst soviel NH_4OH hinzugesetzt, bis alles Ag_2O ausgefällt ist. Der Ag_2O-Nd. wird dann in einem organ. Alkali, insbesondere *Pyridin*, gel. u. die das Bindemittel (*Celluloseder*ivv., z. B. *Celluloseacetatphthalat*) enthaltende Lsg. hinzugegeben. Darauf erfolgt bei einer Temp. von 20—60° Mischung mit Halogenidlsg., z. B. *KBr*, *KBr + KJ*, *Bromessigsäure* o. dgl. Bei der sich anschließenden Reifung wird zweckmäßig ein Nitrit hinzugesetzt. Unmittelbar darauf wird die Emulsion auf Papier aufgetragen. Die Empfindlichkeit soll etwa 10-fach so hoch sein wie bei den bekannten Auskopierpapieren. (**A. P. 2 030 860** vom 2/3. 1935, ausg. 18/2. 1936.) FUCHS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung photographischer Silbersalzemulsionen.* Man setzt der Emulsion Imidazol oder dessen Derivv. hinzu. Vgl. D. R. P. 473000; C. **1929**. I. 3168. (**Belg. P. 398 531** vom 9/9. 1933, ausg. 26/2. 1934. D. Prior. 10/9. 1932.) FUCHS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Sensibilisierung photographischer Emulsionen für Blau.* Man verwendet *Benzoselenocyanine*, die im Benzolkern eine Amino- oder substituierte Aminogruppe enthalten. (**Belg. P. 396 679** vom 2/6. 1933, ausg. 6/12. 1933. D. Prior. 7/6. 1932. **Zus. zu Belg. P. 386 128**; **C. 1935. I. 4428.**) FUCHS.

Kodak-Pathé, Frankreich, *Herstellung photographischer Emulsionen.* Man verwendet zur Sensibilisierung für Grün, Gelb u. Rot *Rhodaninfarbstoffe*, die durch Kondensation von *p-Dialkylaminobenzol* mit heterocycl. eine reaktionsfähige Methylengruppe enthaltenden Verbb., wie z. B. *Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 3-Methylphenyl-5-pyrazolon, Indoxyl, Rhodanin* usw. entstehen. Rhodanine u. deren Herst. sind in J. prakt. Chem. **81** [1910]. 451 beschrieben. Ein *5-(p-Dimethylaminobenzyliden)-3-phenylrhodanin* hat vorstehende Zus. (**F. P. 793 723** vom 10/8. 1935, ausg. 30/1. 1936. A. Prior. vom 11/8. 1934 u. E. Prior. vom 20/9. 1934.) FUCHS.



Kodak-Pathé, Frankreich, *Härtung von Gelatinelösungen und photographischen Emulsionen.* Man verwendet hierzu *Diacetone* folgender schemat. Zus.: $>C—CO—CO—C<$. In Frage kommen *Diacetyl, Acetylbenzoyl, Dibenzoyl* u. dgl. in einer Konz. von 1—10 g auf 1 l 6—8%ig. Gelatinelsg. (**F. P. 793 239** vom 1/8. 1935, ausg. 20/1. 1936. A. Prior. 4/8. 1934.) FUCHS.

Verantwortlich: Dr. M. Pflücke, Berlin. — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35
Printed in Germany DA. I. Vj. 1936: 2916 Druck von Metzger & Wittig in Leipzig