Chemisches Zentralblatt.

1934 Band II. Nr. 5. 1. August.

Geschichte der Chemie.

—, *Professor Dr. Fritz Haber. 1868—1934.* Nachruf. (Tidsskr. Kjemi Bergves. **14.** 39—40. 1934.) R. K. MÜLLER.

C. Ramsauer, *Zum Gedächtnis an K. W. Haußer, geboren am 2. März 1887 in Mannheim, gestorben am 4. Juni 1933 in Heidelberg.* Nachruf auf den Begründer u. Direktor der physikal. Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für medizin. Forschung in Heidelberg. (Z. techn. Physik **15.** 4—9. 1934.) SKALIKS.

J. Böeseken, *Professor S. Hoogewerff* †. Lebensgang u. Würdigung der wissenschaftlichen Arbeiten des am 8/1. 1934 verstorbenen hochbedeutenden holländ. Forschers u. Hochschullehrers. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** ([4] 15). 433—42. 15/4. 1934. Delft.) LINDENBAUM.

Reinhard Brauns, *Erich Kaiser zum Gedächtnis.* Nachruf auf den am 4. Januar 1934 verstorbenen Mineralogen. (Zbl. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A. **1934.** 97 bis 112.) ENSZLIN.

Hans Seifert, *Arrien Johnsen.* Nachruf auf den am 22/3. 1934 verstorbenen Berliner Mineralogen. (Forschg. u. Fortschr. **10.** Nr. 13. 2 Seiten. 1/5. 1934. Sep.) SKAL.

R. J. Meyer, *Camille Matignon.* Würdigung der wissenschaftlichen u. techn. Verdienste des am 18/3. 1934 verstorbenen hervorragenden französ. Chemikers. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67.** Abt. A. 68—69. 9/5. 1934.) LINDENBAUM.

—, *Friedrich Quincke.* Nachruf für den am 30/3. 1934 verstorbenen hervorragenden Anorganiker u. Hochschullehrer. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67.** Abt. A. 69—70. 9/5. 1934.) LINDENBAUM.

—, *John Millar Thomson (1849—1933).* Nachruf für den im vorigen Jahre verstorbenen engl. Hochschullehrer. (J. chem. Soc. London **1934.** 567—70. April.) LB.

J. A. Gardner, *Victor Herbert Veley (1856—1933).* Nachruf für den am 20/8. 1933 verstorbenen engl. Chemiker. (J. chem. Soc. London **1934.** 570—73. April.) LB.

S. I. Wolfkowitsch, *D. I. Mendelejew. Zum hundertsten Geburtstag.* (Kali [russ.: Kalii] **3.** Nr. 1. 8—12. 1934.) R. K. MÜLLER.

J. Štěrba-Böhm, *Dimitri Iwanowitsch Mendelejew.* Überblick über Leben, Arbeiten u. Anschauungen MENDELEJEWs anläßlich seines 100. Geburtstages. (Časopis českoslov. Lékárnictva **14.** 45—48. 1934.) R. K. MÜLLER.

Karl Wagner, *Hundert Jahre Elektrochemie.* Erinnerung an die grundlegenden Arbeiten über die chem. Wrkg. des elektr. Stromes, die FARADAY am 31. Dez. 1833 der Royal Society in London eingereicht hat. Lichtbilder des Forschers, seines Laboratoriums u. seiner App. (Umschau Wiss. Techn. **37.** 1022—25. 23/12. 1933.) GD.

H. Gault, *Eine unbekannte Seite des Werkes von Marcelin Berthelot.* Vf. veröffentlicht Auszüge aus dem bisher nirgendwo zitierten Laboratoriumsjournal, das BERTHELOT von 1860—1863 während seiner Arbeit in der Fabrik MENIER zu Noisiel führte, sowie einen die techn. Fabrikation von *Chinolinblau* (aus Chinolin, das aus Cinchonin gewonnen wurde) betreffenden Brief von BERTHELOT. (Rev. Chim. ind. Monit. sci. Quesneville **43.** 57—67. März 1934.) BEHRLE.

B. Bleyer, *Aus den Anfängen der pharmazeutischen Lehreinrichtungen an den deutschen Universitäten.* Geschichtlicher Rückblick. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **272.** 359—68. März 1934. München, Univ.) DEGNER.

M. Speter, *Aus der Geschichte der Superphosphatindustrie.* (Vgl. C. **1934.** I. 1438.) Auf Grund archival. Quellenstudien im LAWES-Archiv in Rothamsted wird die Priorität der LIEBIGschen Idee (1840) des H_2SO_4- bzw. HCl-Knochenaufschlusses für Düngezwecke vor der von LAWES (1842) nachgewiesen. 11 Tage vor LAWES hatte aber MURRAY ein allerdings schott. Patent über superphosphathaltige Mischungen angemeldet, so daß hierin diesem die Priorität zugesprochen werden muß. (Superphosphate **7.** 61—68. April 1934. Berlin.) LUTHER.

B. N. Menschutkin, *Entdeckung und Frühgeschichte des Platins in Rußland.* Schon vor Entdeckung der russ. Pt-Vorkk. (vor 1819) hat Musin-Puschkin (1760 bis 1805) Unterss. über die Chemie des Pt veröffentlicht. P. G. Sobolewskij (1781 bis 1841) u. G. H. Hess (1802—1850) haben die Metallurgie des Pt entwickelt. Vf. schildert die Entdeckung der verschiedenen Vorkk. u. ihre Ausbeutung. 1828—1846 waren in Rußland Pt-Münzen im Umlauf. (J. chem. Educat. **11**. 226—29. April 1934.) R. K. Müller.

Arno Kapp, *Das Wort „Hefe". Sprachliche Studie.* Vf. weist nach, daß das Wort „Hefe" einer der ältesten Bestandteile der deutschen Sprache ist. (Brennerei-Ztg. **51**. 48. 21/3. 1934.) Schindler.

J. M. Eder, *Zur Geschichte der Diazotypie.* Schilderung der histor. Entw. des 1885 zum erstenmal beschriebenen Verf. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **33**. 1—12. Mai 1934. Wien.) Röll.

Joshua C. Gregory, Combustion from Heracleitos to Lavoisier. London: Arnold 1934. (239 S.) 10 s 6 d.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Edward M. Hoshall, *Chemisches Zeichnen.* I.—III. Es werden kurze Anleitungen zur Anfertigung von einfachen, schemat. Zeichnungen chem. App. gegeben. Zahlreiche Beispiele werden abgebildet. Inhalt der Abschnitte: I. Grundlagen. II. Konventionelle Darst. von bestimmten Materialien u. Geräten. III. Anordnung zusammengesetzter Zeichnungen. (J. chem. Educat. **11**. 21—27. 154—58. März 1934. Baltimore, Maryland.) Skaliks.

Paul Melchior, *Gewichte, Masse, Stoffmenge. Bemerkungen zu der Rundfrage des AEF: „Was ist Gewicht?"* Vgl. hierzu das Referat Fr. Hofmann, C. **1934**. I. 2083. Vf. zeigt, welches Durcheinander in bezug auf die Begriffe „M.", „Gewicht", „Stoffmenge", „Gewichtskraft" herrscht, u. setzt sich mit den drei Vorschlägen des AEF auseinander. Er resumiert etwa wie folgt: Unter „Gewicht" versteht man entweder eine Kraft (Gewichtskraft) oder das Ergebnis einer gewöhnlichen Wägung. Dieses ist zwar nach der Auffassung einiger Physiker u. im techn. Maßsystem die Gewichtskraft, in Wirklichkeit aber die M., während in der Technik die M. zu Unrecht als wesenlose Rechengröße gilt. Bei der Rundfrage des AEF, was Gewicht sei, wird als dritte Bedeutung von „Gewicht" die „Stoffmenge" vorgebracht, die bald als Kraft, bald als M. angesprochen wird. Einen allgemeinen physikal. Begriff „Stoffmenge" gibt es nicht, denn nur Stoffe gleicher Art lassen sich (durch eine beliebige Eig.) nach ihrer Menge vergleichen. Allen Stoffen gemeinsam ist nur das Gewicht im Sinne von M., nicht von Gewichtskraft. Der Gebrauch, gewogene Stoffmengen als Kräfte aufzufassen, verwirrt nur. Gewichtskraft u. M. sind streng zu unterscheiden. Bei Stoffmengen bedeutet die Gewichtseinheit ausschließlich die Masseneinheit — auch in der Technik. (Z. techn. Physik **15**. 89—94. 1934. Berlin, AEG.) W. A. Roth.

G. Krutkow, *Zur Theorie der Brownschen Bewegung. Über die Verteilung der Geschwindigkeiten.* (Physik. Z. Sowjetunion **5**. 287—300. 1934. Leningrad, Physikal.-Mathemat. Inst. d. Akad. d. Wiss.) Skaliks.

Henry E. Armstrong, *Die Bennenung der Hydrogene (Hydrane).* In Analogie zu der von Hofmann zur Kennzeichnung der Paraffine eingeführten Endung „an" schlägt Vf. für die Isotopen H^1, H^2 u. H^3 die Namen „Hydran", „Deuthydran" u. „Trithydran" u. die Symbole H^α, H^β, H^γ oder H, $\overline{H}$, $\overline{\overline{H}}$ vor, ferner z. B. für H^1_2O die Bezeichnung „Hydranol" oder „Hydranon" (oder auch „Hydrol" bzw. „Hydron") u. das Symbol H·O·H, für H^1H^2O die Bezeichnung „Hemideuthydranon" u. das Symbol H·O·$\overline{H}$ usw. — Weiter soll das Wort „Proton" durch „Prouton" u. das Wort „Neutron" durch „Cataprouton" oder „Balliston" ersetzt werden. Die Bezeichnungen „Hydrogen" u. „Oxygen" sollen nur für die in Verbb. enthaltenen Elemente gebraucht werden; für die entsprechenden Gase H_2 u. O_2 schlägt Vf. die Bezeichnungen „Dishydrogen" bzw. „Disoxygen" vor. (Nature, London **133**. 538—39. 7/4. 1934.) Zeise.

Robert S. Mulliken, *Symbole und Namen für die Wasserstoffisotopen.* Vf. schlägt als korrekte Bezeichnungen für die Isotopen H^1 u. H^2 „Hydrogen protium" bzw. „Hydrogen deuterium" u. die Symbole H1 bzw. H2 vor, so daß z. B. statt $H^1H^2O^{16}$ zu schreiben wäre: H1H2O16. Vf. stellt noch andere mögliche Symbole für jene Isotopen, vor allem Π u. Δ zur Diskussion, während das Symbol H ganz allgemein

„Wasserstoff" bedeuten soll. Die inzwischen ziemlich weitgehend eingebürgerten Symbole H u. D für H^1 bzw. H^2 lehnt Vf. ab. (Science, New York [N. S.] **79**. 228—29. 9/3. 1934. Chicago, Univ.) ZEISE.

R. H. Fowler, *Das schwere Wasserstoffisotop.* Wiedergabe eines Vortrages über die Entdeckung, Herst. u. Eigg. von schwerem H u. H_2O. (Proc. Cambridge philos. Soc. **30**. 225—41. 30/4. 1934. Cambridge, Trinity College.) ZEISE.

R. C. Williams und **R. C. Gibbs**, *Die Feinstruktur von H^2_α.* (Vgl. C. **1934**. II. 4.) Die Feinstruktur der Linie H_α des schweren H-Isotops wird interferometr. untersucht. Die Interferenzflecke von H^2_α sind erheblich schärfer als die von H^1_α. Die gefundenen Abstände u. relativen Intensitäten der Komponenten stimmen mit der Theorie überein. (Physic. Rev. [2] **44**. 325. 1933. Cornell Univ.) ZEISE.

G. M. Murphy und **Helen Johnston**, *Der Kernspin von Deuterium.* Aus den sorgfältig gemessenen relativen Intensitäten von 29 Linien in den α-Banden des Spektrums von D_2, die zwischen 5939 u. 6291 Å liegen, wird das Verhältnis der von den Kernspins abhängigen statist. Gewichte g_s u. g_a der symmetr. bzw. antisymmetr. Zustände auf 2 Aufnahmen zu $g_s/g_a = 1{,}95 \pm 0{,}06$ u. $2{,}02 \pm 0{,}04$ ermittelt. Da die symmetr. Terme die intensiveren sind, so gehorchen die *D*-Kerne der BOSE-EINSTEIN-Statistik u. besitzen den Kernspin $i = 1$, wie schon von anderen Autoren indirekt gefunden worden ist. (Physic. Rev. [2] **45**. 550. Bull. Amer. physic. Soc. **9**. 28—29. 15/4. 1934. Columbia Univ., Dep. of Chem.) ZEISE.

J. S. Foster und **A. H. Snell**, *Starkeffekt für die Wasserstoffisotopen.* In einer Mischung der beiden H-Isotopen wird der STARK-Effekt bis zu Feldstärken von 52 kV/cm gemessen. Diese maximale Feldstärke genügt zur vollständigen Trennung der beiden STARK-Effekte. Die Nullfeldaufspaltung jedes Paares von BALMER-Linien bleibt mit geringen Änderungen, die beschrieben werden, auch bei den hohen Feldstärken bestehen. Als Hauptursache der beobachteten Intensitätsänderungen werden Stöße 2. Art zwischen den isotopen Atomen vermutet; die Wahrscheinlichkeit solcher Stöße ist größer, wenn das leichtere Atom angeregt ist. Jedoch können hierbei auch spezif. Wrkgg. vorliegen. (Nature, London **133**. 568. 14/4. 1934. Montreal, Mc Gill Univ., Macdonald Phys. Labor.) ZEISE.

F. G. Brickwedde, **R. B. Scott**, **Harold C. Urey** und **M. H. Wahl**, *Der Dampfdruck von Deuterium.* Mit einem Hg-Manometer werden die Dampfdrucke von fast 100%ig. fl. D_2 bei einigen Tempp. gemessen u. mit denen von H_2 verglichen. Ergebnisse:

Temp.	Dampfdruck von H_2	Dampfdruck von D_2
14,0° absol. (Tripelpunkt von H_2) .	5,4 cm Hg	0,58 cm Hg
18,7° absol. (Tripelpunkt von D_2) .	45,5 „ „	13 „ „
20,4° absol. (Kp. von H_2)	76,0 „ „	25 „ „

Die Dampfdruckdifferenzen sind größer als nach der Theorie von UREY, BRICKWEDDE u. MURPHY (C. **1932**. II. 1581) zu erwarten. Vorläufige Verss. ergeben für das Verhältnis der Verdampfungs-, Sublimations- u. Schmelzwärmen von D_2 u. H_2 die Werte 1,25 bzw. 1,46 bzw. 1,6. (Physic. Rev. [2] **45**. 565; Bull. Amer. physic. Soc. **9**. 16. 15/4. 1934. Washington, Bur. of Stand., New York, Columbia Univ.) ZEISE.

C. N. Hinshelwood, **A. T. Williamson** und **J. H. Wolfenden**, *Die Reaktion zwischen Sauerstoff und dem schweren Wasserstoffisotop.* Die Geschwindigkeit der Kettenrk. zwischen O_2 u. D_2 in der Gasphase bei 560° u. bei Drucken, die höher als die obere Explosionsgrenze sind, beträgt nur 64% der Rk.-Geschwindigkeit mit H_2. Für die Oberflächenrk. in einem mit Glasstäben gefüllten Gefäß beträgt bei 525° das Verhältnis der Rk.-Geschwindigkeiten von D_2 u. H_2 ca. 0,65—0,70. Die obere Explosionsgrenze ist bei D_2 höher als bei H_2, wie schon FROST u. ALYEA (C. **1933**. II. 3085) gefunden haben. Die Verschiebung jener Grenze stimmt fast exakt mit derjenigen überein, die von der Theorie der Desaktivierung durch Dreierstöße vorausgesagt wird; nach der Formel von GRANT u. HINSHELWOOD (C. **1933**. II. 1298) ergibt sich für das Verhältnis der Stoßzahlen von D_2 u. H_2 bei 500, 525 u. 550° der Mittelwert 0,73; aus den Mol.-Geww. ergibt sich bei Annahme gleicher Stoßquerschnitte der Wert 0,74. Für die Aktivierungsenergie der Verzweigung finden Vff. 26,5 kcal für D_2 (für H_2 beträgt sie 25,5 bzw. 26,5 kcal). Vff. folgern, daß nur ein geringer Unterschied bzgl. der wirklichen Wahrscheinlichkeit der Verzweigung besteht. Dies wird an Hand des früher vorgeschlagenen Rk.-Mechanismus plausibel gemacht. (Nature, London **133**. 836—37. 2/6. 1934. Oxford, Balliol Coll. u. Trinity Coll., Phys.-chem. Lab.) ZEISE.

R. W. Wood, *Ramanspektrum von schwerem Wasser.* Wiederholte Mitteilung einiger früherer (C. **1934**. I. 3552) Meßergebnisse. (Physic. Rev. [2] **45**. 565; Bull. Amer. physic. Soc. **9**. 16. 15/4. 1934. Johns Hopkins Univ.) Zeise.

D. H. Rank, **E. R. Bordner** und **K. D. Larsen**, *Das Ramanspektrum von Neopentyldeuterid.* Aufnahmen des Ramanspektrums der Verb. mit einer Dispersion von 14 Å pro mm bei 4500 Å zeigen, daß die Schwingungsentartung des Neopentanmol. durch die Einführung eines *D*-Atoms an Stelle eine *H*-Atoms teilweise aufgehoben wird. Die *C D*-Schwingung tritt in einer Linie bei 2179 cm^{-1} in Erscheinung. (Physic. Rev. [2] **45**. 566. 15/4. 1934. Pennsylvania State Coll.) Zeise.

Ingo W. D. Hackh und **E. H. Westling**, *Eine mögliche Ursache des langen Lebens.* Aus der Eig. des schweren W., die biolog. Vorgänge bei hinreichender Konz. zu hemmen, u. aus dem dauernden W.-Austausch des menschlichen Körpers folgern Vff. auf eine im Laufe der Zeit zunehmende Anreicherung von schwerem W. im Körper u. auf eine hierdurch bedingte Verlangsamung der Lebensvorgänge, die gleichbedeutend mit einer Verlängerung des Lebens wäre. (Science, New York [N. S.] **79**. 231. 9/3. 1934. San Francisco, Californ., College of Physicians u. Surgeons School of Dent.) Zeise.

N. V. Sidgwick, *Wellenmechanik und Strukturchemie.* Der alten Vorstellung von der Existenz einzelner Bindungen in den Moll. ist in neuerer Zeit die von Mulliken u. Lennard-Jones auf Grund der Wellenmechanik entwickelte Vorstellung von den „molekularen Bahnen" zur Seite getreten, wonach nicht mehr die einzelnen Bindungen für sich, sondern alle Elektronen im Mol. als eine Gesamtheit betrachtet werden. Wenn nun beide Vorstellungen richtig sind u. wenn ein Mol. mit einer bestimmten Strukturformel mehr als eine Elektronenanordnung (im Sinne der zweiten Vorstellung) haben kann, dann müssen zwischen den hiernach möglichen Anordnungen Übergänge stattfinden, die weniger Zeit benötigen, als zur Trennung der entsprechenden isomeren (tautomeren) Formen mit chem. Methoden erforderlich wäre; d. h. die Aktivierungsenergie für jene Übergänge muß sehr klein sein u. die räumlichen Atomanordnungen können sich nur wenig unterscheiden. Durch derartige Überlegungen würden sich jene beiden Vorstellungen miteinander verschmelzen lassen. (Nature, London **133**. 529—30. 7/4. 1934. Oxford, Lincoln College.) Zeise.

W. Heitler und **G. Pöschl**, *Grundzustand von C_2 und O_2 und die Valenztheorie.* Die Quantentheorie der chem. Bindung verlangt in ihrer ursprünglichen Form, daß der Grundzustand eines zweiatomigen Mol. stets ein $^1\Sigma$-Term sei. Tatsächlich besitzen aber die Moll. C_2 ($^3\Pi_u$) u. O_2 ($^3\Sigma_g^-$) Triplettgrundzustände, im Einklange mit neueren theoret. Überlegungen (Hund, Mulliken, Lennard-Jones). Vff. zeigen, daß man diese scheinbaren Ausnahmefälle auch mit der ursprünglichen Theorie in Einklang bringen kann, wenn man beobachtet, daß die Bindungsenergie nicht nur von den Grundzuständen der beteiligten Atome, sondern auch von deren nächsten Anregungszuständen abhängt, u. daß 2 benachbarte Potentialkurven gleicher Symmetrie eine starke Wechselwrkg. aufeinander ausüben, so daß die eine nach unten, die andere nach oben gedrückt wird. Dies ist z. B. zwischen den beiden $^3\Pi_u$-Termen des C_2 der Fall, von denen der eine neben dem $^1\Sigma_g^-$-Term aus $C\,(^3P) + C\,(^3P)$, der andere aus $C\,(^3P) + C\,(^5S)$ entsteht; einer von diesen wird infolge der Wechselwrkg. noch unter den $^1\Sigma_g^-$-Term gedrückt u. wird so zum tiefsten Zustand. Ähnliches gilt auch für O_2. (Nature, London **133**. 833—34. 2/6. 1934. Bristol, Univ., H. H. Wills Phys. Labor.) Zeise.

G. Spacu und **E. Popper**, *Refraktometrische Untersuchung über die Bildung einer Klasse von Verbindungen höheren Grades in wässeriger Lösung, die bisher als Doppelsalze bezeichnet wurden.* Vff. führen an Lsgg. einer Reihe von Systemen — 1. $HgCl_2 + KCl$, 2. $HgCl_2 + NaCl$, 3. $HgCl_2 + KSCN$, 4. $HgCl_2 + K_2Cr_2O_7$, 5. $HgCl_2 + (NH_4)_2Cr_2O_7$, 6. $HgCl_2 + CoCl_2$, 7. $MgCl_2 + KCl$, 8. $MgCl_2 + NH_4Cl$, 9. $CdCl_2 + KCl$, 10. $CdBr_2 + KBr$, 11. $CdJ_2 + KJ$, 12. $CdSO_4 + KJ$, 13. $NaCl + KCl$, 14. $K_2SO_4 + KCl$, 15. $NaNO_3 + KNO_3$, 16. $KNO_3 + KCl$ — Messungen der Brechungsindices aus, indem sie für die Lsgg. der einfachen Salze bei zunehmender Konz. u. außerdem für Mischungen einmal aus den äquimolekularen u. andererseits aus nichtäquimolekularen Lsgg. bei veränderten Anteilen mit Hilfe eines Pulfrich-Refraktometers die Brechung der Na-Linie $\lambda_D = 5893$ Å, der H-Linie $\lambda_{C_\alpha} = 6563$ Å oder der He-Linie $\lambda_\vartheta = 5870$ Å feststellen u. nach D.-Messungen u. Anwendung einer entsprechenden, durch die Temp. bedingten Korrektur die spezif. Brechungen der Lsgg. bei 20° berechnen. (Bul. Soc. Ştiinţe Cluj **7**. 400—520. Januar 1934. Klausenburg, Lab. d. anorg. u. analyt. Chem. d. Univ.) Elstner.

G. Spacu und **M. Kuraš**, *Beiträge zur Kenntnis der komplexen Metallsalicylate.* Verss., in bekannte Salze der Metallsalicylsäuren durch doppelte Umsetzung andere, meist komplexe, Kationen einzuführen, hatten bei dem Kaliumkupfersalicylat, $KOOC \cdot C_6H_4—O—Cu—O—C_6H_4 \cdot COOK$, $K_2[Cu\,sal_2]$ u. in einem Falle beim Kaliumcobaltsalicylat Erfolg u. führten zur Darst. von: I $[Cu\,en_2]\,[Cu\,sal_2]$; II $[Co(NH_3)_6] \cdot [Cu\,sal_2]Cl \cdot 5\,H_2O$; III $[Co\,py_4]\,[Co\,sal_2] \cdot 4\,H_2O$; IV $[Co(NH_3)_5Cl]\,[Cu\,sal_2] \cdot 3\,H_2O$; V. $[Co(NH_3)_5NO_3]\,[Cu\,sal_2] \cdot 4\,H_2O$; VI $[Co(NH_3)_5NO_2]\,[Cu\,sal_2] \cdot 2\,H_2O$; VII $[Co(NH_3)_5(H_2O)]\,[Cu\,sal_2]Cl \cdot 4\,H_2O$; VIII $[Co(NH_3)_5(SCN)]\,[Cu\,sal_2] \cdot 4\,H_2O$ u. IX $[Co\,sal_2]Cu \cdot 3\,H_2O$. Pyridin oder Äthylendiamin an die Kaliummetallsalicylate anzulagern, gelang im allgemeinen nicht. Die Rk. von Äthylen mit Kaliumcobaltsalicylat führte aber zu X $[Co\,en_3]\,[Co\,sal_2\,en] \cdot 11\,H_2O$. (J. prakt. Chem. [N. F.] **139**. 322—28. 12/4. 1934. Klausenburg, Rumänien, Univ., Lab. d. anorg. u. analyt. Chem.) Elstner.

Tenney L. Davis und **Chia Wei Ou**, *Einige Metallpyridinmethylnitraminkomplexe.* Wenn man Methylnitramin u. Pyridin zu einer wss. Lsg. von CoII-, CuII- oder NiII-Salz gibt u. mit Chlf. schüttelt, so gehen in diesen die entstehenden Komplexsalze (Co rot, Cu u. Ni grün u. blau). Vff. können, ausgehend von $CuSO_4$-, $Co(NO_3)_2$- bzw. $Ni(NO_3)_2$-Lsg. auf diese Weise oder besser aus den Methylnitraminsalzen in mit Pyridin gesätt. Atmosphäre die folgenden Salze isolieren: I $Co(CH_3N \cdot NO_2)_2 \cdot 2\,Py$; II $Cu(CH_3N \cdot NO_2)_2 \cdot Py$; III $Cu(CH_3N \cdot NO_2)_2 \cdot 2\,Py$ (?); IV $Cu(CH_3N \cdot NO_2)_2 \cdot 3\,Py$; V $Ni(CH_3N \cdot NO_2)_2 \cdot 2\,Py$. Die Existenz des Cupridipyridinmethylnitramins ist nach den mit IV vorgenommenen Dampfdruckmessungen anzunehmen. Diese zeigen bei V, daß sein Pyridin-Dampfdruck bei tieferen Tempp. dem des reinen Pyridins näher liegt als bei höheren, daß es also beim Abkühlen zerfällt. Bei längerem Stehen soll es sich in Cyanat zersetzen. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1064—65. 5/5. 1934. Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge.) Elstner.

William Hume-Rothery, **Gilbert W. Mabbott** und **K. M. Channel Evans**, *Die Erstarrungs- und Schmelzpunkte und die Grenzen der Bildung fester Lösungen bei den Legierungen von Silber und Kupfer mit den Elementen der B-Nebengruppen.* Die Faktoren werden untersucht, von denen die Bldg. von primären, durch Substitution entstehenden festen Lsgg. (α-Lsgg.) abhängt. Als Komponenten wählen Vff. einerseits Cu u. Ag, andererseits Be, Mg, Al u. die Metalle der Nebengruppen. Außer älteren, krit. bewerteten Daten werden die Ergebnisse zahlreicher eigener Unterss. herangezogen, die sich namentlich auf die Systeme *Ag-Cd*, *Ag-In*, *Ag-Ga*, *Ag-Al*, *Cu-Ga*, *Cu-Ge*, *Cu-Sb*, ferner auf *Ag-Sn*, *Cu-Zn*, *Cu-Al*, *Cu-As*, aber auch auf einige ternäre Legierungen (*Cu-Zn-Ga-Ge*) beziehen. Die sichersten Werte für die liquidus- u. solidus-Tempp. von Ag- u. Cu-Legierungen mit ganzzahligen Atom-%-Zusätzen werden für viele binäre Legierungen zusammengestellt, ebenso die Löslichkeitsgrenzen bei verschiedenen Tempp. (ausgeglichene Werte). — Die für obige Verhältnisse in Frage kommenden Faktoren sind: a) Gitterverzerrung durch Unterschiede in den Atomradien, b) Valenzeffekte, wenn die Wertigkeit des Substituenten eine andere ist als die von Cu oder Ag, c) Zugehörigkeit zu verschiedenen Horizontalreihen des period. Systems, d) Bldg. von Gruppen wie Cu_3X, CuX, Ag_3X oder AgX mit 1- oder 2-wertigen Zusätzen X (bei 25 oder 50 Atom-% Zusatz).

Die *Größe der Atomradien* wird ausführlich diskutiert (vgl. Anhang II). Sind die Atomradien des Zusatzes nur um etwa 14% von denen des Cu oder Ag verschieden, so bilden sich leicht feste α-Lsgg., u. die Löslichkeitsgrenzen folgen einem einfachen Valenzgesetz. Ist der Unterschied größer, so ist der Bereich der festen α-Lsgg. beschränkt. — Die atomaren Zuss. von Legierungen mit einem gegebenen E. sind umgekehrt proportional der Valenz der eingeführten Metalle; d. h. trägt man die liquidus-Tempp. als Funktion von atomarer Zus. × Wertigkeit auf, so fallen die Kurven für Ag-Cd, Ag-In, Ag-Sn, Ag-Sb bzw. von Cu-Zn, Cu-Ga, Cu-Ge bis ca. 35 Atom-% Zusatz fast zusammen. Die Komponenten dieser Systeme gehören den *gleichen* Horizontalreihen an. Die atomare Gefrierpunktserniedrigung ist der Valenz des Zusatzes ungefähr proportional. Das gilt auch für ternäre Legierungen, deren E. sich danach berechnen lassen. — Gehören die Komponenten zu verschiedenen Horizontalreihen, so komplizieren sich die Verhältnisse. Die anfängliche Erniedrigung des E. ist nicht größer, als sich aus dem n. Valenzeffekt berechnet. Aber viele zugesetzte Elemente verhalten sich, als besäßen sie eine „fiktive", ganzzahlige Valenz, die Vff. den „liquidus-Faktor" nennen. Der gleiche „liquidus-Faktor" ist in vielen ternären Legierungen zu beobachten. Es werden Methoden angegeben, um den liquidus-Punkt für ternäre u. quaternäre Legierungen zu berechnen, wenn binäre Kurven vorliegen. — Z. B. ist in dem System

Ag-Zn der liquidus-Faktor des Zn 3 statt 2, für Cu-Be der des Be 4 statt 2, für Cu-Mg der von Mg 6 statt 2, für Ag-Cu der des Cu 3 statt 1 etc. Für konzentrierte Legierungen müssen Korrekturen für die Atomfaktoren eingeführt werden (s. Original). — Sind Atomdurchmesser u. Valenz gleich, so wird der E. durch kleine Zusätze kaum verändert; dasselbe tritt überraschenderweise in dem System Cu-Al auf; wahrscheinlich besitzt das Al in der geschmolzenen Legierung die Wertigkeit 1, wie Cu, während es in den festen Legierungen dreiwertig ist. — Legiert man Elemente der gleichen Horizontalreihe, so fallen die solidus-Punkte ungefähr zusammen, wenn man als Abszissen atomare Zus. × (Valenz)^2 aufträgt; doch gilt das nicht so gut wie das Gesetz für die liquidus-Linien; man kann das solidus-Gesetz auch auf verd. ternäre Legierungen anwenden. Gehören die Komponenten verschiedenen Horizontalreihen an, so komplizieren sich die Verhältnisse. — Wenn die Atomradien der Komponenten um weniger als 14% verschieden sind, entspricht die maximale Konz. der festen α-Löslichkeit ungefähr einer konstanten Elektronenkonz., d. h. einem konstanten Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomen von etwa 1,40, außer wenn der Unterschied der Atomdurchmesser in der Nähe der krit. Grenze liegt, d. h. die Gitterverzerrung merklich wird. Erreicht die Elektronenkonz. den Wert 1,5, so wird vielfach eine neue Krystallphase gebildet. Diese Regeln werden auch auf ternäre Legierungen angewendet. — Ist die Wertigkeit der beiden Komponenten verschieden (Cu = 1, Si = 4), so ist es verständlich, daß die Bldg. von festen α-Lsgg. wohl bei Zusatz von etwas Si zum Cu, nicht aber durch Zusatz von etwas Cu zum Si möglich ist. — Die einfache VAN'T HOFFsche Formel führt bei Legierungen öfters zu variablen Schmelzwärmen des Lösungsm., weil auch Elektronengleichgewichte mitspielen, denen gegenüber die klass. Thermodynamik versagt. — Auf den langen, an wertvollen Einzelheiten reichen, experimentellen Teil kann nicht eingegangen werden (10 Zustandsdiagramme). (Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A. **233**. Nr. 721. 97 Seiten. 3/5. 1934. Oxford, Univ. Mus., Old chem. Lab.) W. A. ROTH.

A. Benrath und **W. Thiemann**, *Über Mischkrystalle in der Vitriolreihe.* III. *Das System $NiSO_4$-$CoSO_4$-H_2O.* (II. vgl. C. **1934**. I. 3553.) Das Heptahydrat des $NiSO_4$, Morenosit, $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$, krystallisiert rhomb., geht bei 31,5° in das tetragonale, blaue Hexahydrat, $NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$, u. bei 53,3° in das grüne, monokline Hexahydrat über. Aus Lsgg. oberhalb 100° krystallisiert das dem Kieserit entsprechende, monokline Monohydrat, $NiSO_4 \cdot H_2O$ aus. Kobaltsulfat kommt in der Natur als monoklines Heptahydrat, Bieberit, $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$, vor. Bei 41,5° geht dieses in das gleichfalls monokline Hexahydrat, bei 71° in das dem Kieserit isomorphe, monokline Monohydrat, $CoSO_4 \cdot H_2O$ über. Neben den monoklinen Monohydraten $CoSO_4 \cdot H_2O$ u. $NiSO_4 \cdot H_2O$ sind noch miteinander isomorph die monoklinen Hexahydrate $NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$ u. $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$. Im Dreistoffsystem $NiSO_4$-$CoSO_4$-H_2O zeigt sich demzufolge, daß nur die isomorphen Salze mit demselben W.-Geh. in allen Verhältnissen mischbar sind, während das monokline $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ mit dem rhomb. $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ u. das tetragonale $NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$ mit dem monoklinen $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$ nur begrenzt mischbar sind. Ausgezeichnete Punkte des ganzen Systems sind die Zweisalzpunkte: $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$-$NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$: 0°; $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$-$CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$: 41,5°; $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$-$NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$ (tetragonal): 31,5°; $NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$ (tetragonal)-$NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$ (monoklin): 52,5°; $CoSO_4 \cdot 6\,H_2O$-$CoSO_4 \cdot H_2O$: 71,0°; $NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$ (monoklin)-$NiSO_4 \cdot H_2O$: 103° (?) u. die Dreisalzpunkte: $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$-$NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$-(Co, Ni)$SO_4 \cdot 6\,H_2O$: 21°; $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$-$NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$ (tetragonal)-(Co, Ni (monoklin)$SO_4 \cdot 6\,H_2O$: 26°. (Z. anorg. allg. Chem. **217**. 347—52. 3/5. 1934. Aachen, Techn. Hochsch., Anorgan. u. elektrochem. Lab.) E. HOFFMANN.

W. A. Plotnikow, N. S. Fortunatow und **W. S. Galinker**, *Die Dampfspannung eines geschmolzenen Gemisches von Aluminium- und Natriumchlorid.* (Vgl. C. **1932**. I. 733.) Nach der Methode von WARTENBERG wurde die Dampfspannung des Systems $AlCl_3$ + NaCl in geschmolzenem Zustande bestimmt. Der Dampfdruck des $AlCl_3$ beträgt bei 700° für ein Gemisch mit 50 Mol-% $AlCl_3$ 15,5 cm, für ein Gemisch mit 33,3 Mol-% 9,4 cm u. für ein Gemisch mit 25,75 Mol-% 3,8 cm. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **6**. 1025—28. 1933. Kiew, Ukrain. Akad. d. Wissenschaft.) KLEVER.

Hans Hirsbrunner, *Über das Gleichgewicht der thermischen Dissoziation der Salicylsäure.* Es wird geprüft, ob das zuerst von E. BAUR 1905 als beschränkt geltend hergestellte GULDBERGsche Postulat $K = k_1/k_2$ auf die therm. Dissoziation der Salicylsäure in CO_2 + Phenol zutrifft, oder ob es sich um ein „einseitiges Gleichgewicht" handelt. Überschlagsrechnungen ergeben, daß von den Carbonsäuren Salicylsäure das

geeignetste Untersuchungsobjekt ist. — Es werden mit einem geeigneten Tensimeter die *Dampfdrucke* von *Salicylsäure*, *Benzoesäure* (fest u. fl.), *Pyrogallol*, *Gallussäure* u. *p-Phthalsäure* gemessen (ca. 100—150°). Aus den Sättigungsdrucken folgen folgende *Sublimationswärmen*: *Benzoesäure* 20,5, *Salicylsäure* 19,54, *Pyrogallol* 21,3, *Gallussäure* 17,95, *p-Phthalsäure* 23,45 kcal. — Der *Dissoziationsdruck* der *Salicylsäure* unter Analyse der Zerfallsprodd. wird bei 200 u. 245° bei verschiedenen Konzz. bestimmt u. K_p berechnet: bei 200° 865, bei 245° (ungenauer) 2780; Halbwertszeit der Rk. erster Ordnung bei 200° 22, bei 245° 1,5 Stdn., der RGT-Regel gut entsprechend. — Da kaum Nebenrkk. auftreten, kann der Dissoziationsgrad bequemer u. genauer manometr. gemessen werden. Vf. benutzt ein Glasmembranmanometer mit elektr. Kontakt u. Druckkompensation, das die Zeit-Druckkurve bequem aufzunehmen gestattet. Berechnet wird das mittlere Mol.-Gew. Daraus der Dissoziationsgrad (90—96%) u. K. Der Gang der Dissoziation gehorcht dem Massenwirkungsgesetz gut. $K_{220} = 823$, $K_{251} = 948$. Da der Salicylsäurezerfall schwach endotherm ist (aus therm. Daten —4,0, aus der Reaktionsisochore —2,8 kcal), steigt der Dissoziationsgrad mit steigender Temp. etwas an. Es handelt sich um ein echtes thermodynam. Gleichgewicht.

Hingegen ist eine *Synthese der Salicylsäure* nicht möglich (80 at u. 230° in einer Stahlbombe; mit u. ohne Cd als Katalysator). Also ist die Gleichgewichtseinstellung streng einseitig, im Widerspruch zu der grundlegenden Annahme der chem. Kinetik. (Vgl. auch nachst. Ref.) (Helv. chim. Acta **17**. 477—504. 2/5. 1934. Zürich, Techn. Hochschule, Physikal.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

Emil Baur, *Zirkularreaktion und ruhendes Gleichgewicht.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Zurückdrängung der therm. Dissoziation von Salicylsäure durch starken CO_2-Druck gelingt ungefähr in dem theoret. Maß. Zusatz von Glaspulver erhöht die Rk.-Geschwindigkeit stark, ohne den Endzustand merklich zu verschieben. Die NERNSTsche Näherungsformel bewährt sich bei der therm. Dissoziation von Benzoe- u. von Salicylsäure. Komprimiert man ein System von Salicylsäuredampf, Phenoldampf u. (CO_2), so geht die Dissoziation entgegen dem Prinzip der Umkehrbarkeit u. dem ersten Vers. mit konstantem CO_2-Druck von 40 at nicht zurück. In anderen Fällen geht die Gegenrk. nicht mit der von GULDBERGs Postulat geforderten Geschwindigkeit; auch dann muß man von einem „einseitigen Gleichgewicht" sprechen. In anderen Fällen kann eine Zirkularrk., ein Stationärzustand mit einseitigem Verlauf vorliegen, vielleicht bei dem System:

$$\begin{array}{ccc} \text{Isobutylbromid} & \longrightarrow & \text{tert. Butylbromid} \\ & \swarrow \quad \nwarrow & \\ & \text{Butylen} + \text{HBr} & \end{array}$$

(DIENGER, 1928), wo ein Hinausschießen über den Stationärzustand beobachtet wurde. Eine Umwandlung $A \longrightarrow B$ kann ebenfalls gleichzeitig ein ruhendes u. ein kinet. Gleichgewicht sein. Die Umlagerung des β-Hexachlorocyclopentanons in die γ-Form (Fr. W. KÜSTER, 1895) scheint nach BERTHOUD u. PORRET (vgl. C. **1933**. II. 2231) nicht zu den noch wenigen einseitigen Gleichgewichten zu gehören. Andere Fälle sind noch zweifelhaft. (Helv. chim. Acta **17**. 504—10. 2/5. 1934. Zürich, Techn. Hochsch., phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

B. W. Bradford, *Die Wassergasreaktion bei Niedrigdruckexplosionen.* FINCH u. PATRICK (vgl. C. **1931**. I. 1252) hatten festgestellt, daß bei der homogenen kathod. Verbrennung von $CO—O_2—H_2$-Gemischen die bevorzugte Verbrennung von CO bei niedrigen Drucken ausgeprägter wird. Es sollte nun untersucht werden, ob eine ähnliche Erscheinung bei der an sich druckunabhängigen Rk. $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ bei niedrigen Drucken auftritt. Es wurden trockene $CO_2—H_2$-Gemische verschiedener Zus. mit einem Unterschuß von O_2, bezogen auf die vollständige Verbrennung, in Glasgefäßen zur Explosion gebracht. Die Temp. des Rk.-Gefäßes wurde so hoch gehalten, daß keine Kondensation der Rk.-Prodd. auftrat. Die Anfangsdrucke variierten zwischen 300 u. 8 mm, die Druckänderung während der Rk. wurde z. T. auch registriert. Es ergab sich, daß die Gleichgewichtskonstante der genannten Rk. tatsächlich, u. zwar nach der Gleichung $K_p = \beta \cdot p^\alpha$ druckabhängig ist u. auch von der Zus. des Rk.-Gemisches abhängig ist. Die obige Rk.-Gleichung gibt infolgedessen kein genaues Bild der chem. Vorgänge; wahrscheinlich spielen die Rkk.

$$CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H,\ H_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + H \text{ u. } 2H_2O = 2OH + 2H$$

bei dem Rk.-Verlauf eine wichtige Rolle. Um die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante zu erklären, muß allerdings die Annahme gemacht werden, daß wenigstens eine dieser Rkk. irreversibel ist. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Rk.

$CO + OH \longrightarrow CO_2 + H$. (J. chem. Soc. London **1933**. 1557—63. London SW 7, Imp. Coll.) Juza.

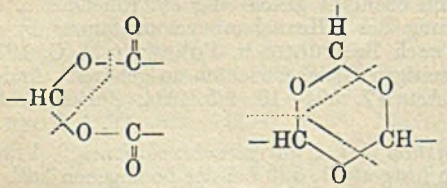
R. E. Paul und **L. F. Marek**, *Primäre thermische Dissoziation. Geschwindigkeitskonstanten für Propan, n-Butan und Isobutan.* (Vgl. C. **1931**. II. 2827.) Vff. bestimmen nach einer Bromid-Bromatmethode den Olefingeh. der Reaktionsprodd.; die Zers. wird nicht weit getrieben, um sek. Rkk. auszuschließen. Es wird in Cu-Schlangen oder in einem U-Rohr aus Quarzglas gearbeitet. Die Gase werden vorgewärmt. Die Reaktionskonstanten werden aus der Konz.-Abnahme des Paraffin-KW-stoffs berechnet. Für Propan gilt $\log_{10} k = 16{,}60 - 74{,}850/2{,}3 \cdot R \cdot T$ (552—652°); für n-Butan (531—625°) $\log_{10} k = 17{,}05 - 73{,}900/2{,}3 \cdot R \cdot T$, für Isobutan (556—608°) $\log_{10} k = 14{,}89 - 66{,}040/2{,}3 \cdot R \cdot T$. Für *Äthan, Propan* u. *n-Butan* liegen die *Aktivierungswärmen* zwischen 74 u. 78 kcal u. nehmen nur schwach mit steigendem Mol.-Gew. ab, während die Zersetzlichkeit mit steigendem Mol.-Gew. deutlich ansteigt. Wechsel des Verhältnisses von Oberfläche zum Vol., Verdünnung mit (N_2) u. Gefäßmaterial sind unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen ohne Einfluß. Andere Autoren haben mit höheren Zers.-Graden gearbeitet. Die Aktivierungswärme von Isobutan ist wesentlich geringer als die für die n. KW-stoffe. (Ind. Engng. Chem. **26**. 454—57. April 1934. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Lab. for applied Chem.) W. A. Roth.

T. Iredale und **L. W. O. Martin**, *Die thermische Zersetzung von gasförmigem Äthylenjodid.* In einem Glasgefäß scheint die Zers. von gasförmigem $C_2H_4J_2$ bei 65 u. 75° heterogen u. weitgehend autokatalyt. zu verlaufen; wahrscheinlich stellt das am Glas adsorbierte Jod den Katalysator dar. Es ist eine kurze Induktionsperiode vorhanden, die aber verschwindet, wenn bei Beginn der Rk. Spuren von Jod vorhanden sind u. wenn die katalyt. Oberfläche stark vergrößert wird. Nach der Induktionsperiode ist die Rk. von der 0. Ordnung; mit sinkendem Druck nimmt die Ordnung zu. Vff. schlagen einen Kettenmechanismus für die Rk. vor, der aber noch nicht vollständig verifiziert werden kann. Die beobachteten Einflüsse der Form des Rk.-Gefäßes u. des Materials der katalyt. Oberfläche sollen noch näher untersucht werden. (J. physic. Chem. **38**. 365—76. März 1934. Sydney, Austr., Univ., Dep. of Chem.) Zeise.

C. C. Coffin, *Geschwindigkeit monomolekularer Reaktionen und intramolekularer Energieaustausch.* (Vgl. C. **1933**. I. 727. **1934**. I. 3012.) Die wahre Aktivierungswärme kann mit der Maximalenergie identifiziert werden, die die schwächste Stelle des Mol. gerade noch aufnehmen kann. Vf. hatte die monomolekularen homogenen Zerss. einer Reihe von Estern u. Paraldehyden untersucht (l. c.), die nach dem Schema verlaufen:

1) $RCH(OOCR')_2 \longrightarrow RCHO + O{<}^{OCR'}_{OCR'}$ 2) $(RCHO)_3 \longrightarrow 3RCHO$

Ester Paraldehyd



Die Aktivierungswärme ist konstant für jede Reihe, nämlich 32 900 cal/Mol bei den Estern u. 44 200 cal/Mol bei den Paraldehyden. Diese Werte sind ein Maß für die relative Stabilität der Strukturen, die sich in der angedeuteten Weise (nebenst.) zers. Bei den Estern besteht die Gesamtänderung im dem Übergang von C—O in C=O, bei den Aldehyden von 3 C—O in C=O. Die Wärmetönung der letzteren Rk. sollte daher 3-mal so groß wie die der ersteren sein. Beide Rkk. sind endotherm; die bei der Zers. von 1 Mol Paraldehyd aufgenommene Wärmemenge ist unter den Vers.-Bedingungen wahrscheinlich etwa 18 000 cal, für die Äthylidendiacetatzers. sollte sie daher 6000 cal sein. Man kann nun annehmen, daß die Differenz zwischen Aktivierungs- u. Rk.-Wärme für beide Verb.-Reihen gleich ist, falls die Bindungsenergie der C—O-Bindung in beiden Fällen gleich ist. Diese Differenz zwischen Aktivierungs- u. Rk.-Wärme ergibt sich für die Ester bzw. für die Paraldehyde zu 26 900 bzw. 26 200 cal. Die Vermutung, daß die Stabilität der C—O-Bindung der bestimmende Faktor der Rk. ist, erscheint also berechtigt. — Trotz des Unterschiedes von 11 300 cal/Mol in der Aktivierungswärme zers. sich Paracetaldehyd u. Äthylidendiacetat bei 238° mit der gleichen Geschwindigkeit. Diese Abweichung von dem bekannten Parallelismus zwischen Aktivierungswärme u. Temp. gleicher Rk.-Geschwindigkeit bedeutet, daß außer der Aktivierungswärme bei der Berechnung monomolekularer Rk.-Geschwindigkeiten noch andere Faktoren berücksichtigt werden müssen. Ein Mol. ist dann als aktiviert an-

zusehen, wenn die inneren Freiheitsgrade, die mit der reagierenden Bindung Energie austauschen können, soviel oder mehr Energie besitzen, wie die Bindung ohne aufgel. zu werden aufnehmen kann. Die Zahl der inneren Freiheitsgrade, die bei der Rk. beteiligt sind, ist nun stets kleiner, als sich nach der Wärmekapazität der Verbb. berechnen läßt; innerhalb des Mol. gibt es also Schwellen, die die Energie ohne weiteres nicht überschreiten kann. Das Mol. kann also aus verschiedenen voneinander isolierten Teilen aufgebaut gedacht werden; im isolierten Mol. ist die für die Aktivierung zur Verfügung stehende Energie die des Mol.-Teiles, das die reagierende Bindung enthält. Wenn nun die Zahl der Freiheitsgrade im reagierenden Mol.-Teil durch strukturelle Änderungen ohne Änderung der Aktivierungswärme vergrößert werden kann, dann wächst die Wahrscheinlichkeit, daß das Mol. in der zur Verfügung stehenden Zeit reagiert. Es sollte daher durch Vergleich der spezif. Rk.-Geschwindigkeiten bei bestimmten Tempp. bei einer Reihe von Verbb. mit gleicher Aktivierungswärme möglich sein, die Beziehungen zwischen Mol.-Struktur u. Zahl der mitwirkenden Freiheitsgrade kennenzulernen. Mit anderen Worten: es sollte möglich sein, zu erkennen, welche Teile des Mol. mit der reagierenden Bindung in Energieaustausch treten können. Vf. berechnet die Wahrscheinlichkeit, daß von s ähnlichen Quanten wenigstens ε ($\varepsilon N h \nu =$ Aktivierungswärme; $s > \varepsilon$) in einem besonderen von n ident. Freiheitsgraden sich befinden. Es ergibt sich, daß die Zufügung zweier Freiheitsgrade z. B. bei $\varepsilon = 6$ u. $n = 12$ die Rk.-Wahrscheinlichkeit verdoppelt, bei $\varepsilon = 12$ aber versiebenfacht. Die Zahl der inneren Freiheitsgrade läßt sich aus vorläufigen Verss. bei Diäthylidendiacetat auf 12 schätzen, für Paraldehyd ist sie mindestens doppelt so groß. Die Zahl der beteiligten Quanten läßt sich nur unsicher schätzen. Mit einer Frequenz von 3000 cm^{-1} für die CH-Bindung wird in der Äthylidendiacetatreihe $\varepsilon = 4$ ($\varepsilon N h \nu =$ 32 900); wählt man unter Berücksichtigung der Beiträge von C=O, C—C, C—O usw. $\nu = 1500$ u. 1000 cm^{-1}, so wird $\varepsilon = 8$ u. 12. — Die Ergebnisse dieser Betrachtungen werden nun auf das Vers.-Material an Estern u. Paraldehyden angewendet. Bei den Estern scheinen die spezif. Rk.-Geschwindigkeiten für Verbb., die aus dem gleichen Aldehyd, aber verschiedenen Säureanhydriden hergestellt sind, gleich zu sein. Zufügung innerer Freiheitsgrade auf der Anhydridseite ändert also den reagierenden Mol.-Teil nicht. Im isolierten Mol. erfolgt kein Austausch von Energie zwischen den reagierenden Bindungen u. der KW-stoffkette des Anhydridrestes. Die CO-Gruppen wirken als Schwellen für den Austausch von Energie der erforderlichen Frequenz. Dagegen beeinflußt die Änderung der Aldehydseite des Mol. die spezif. Rk.-Geschwindigkeit; die Geschwindigkeitskonstanten der Äthyliden-, Butyliden- u. Crotonylidenverbb. stehen im Verhältnis 1 : 1,6 : 3,5 bei allen Tempp. Die Vermehrung der inneren Freiheitsgrade auf dieser Mol.-Seite steigert also die Rk.-Wahrscheinlichkeit; der Effekt ist etwa von der gleichen Größenordnung wie er sich aus den einfachen Wahrscheinlichkeitsberechnungen ergibt. Bei den Paraldehyden, die ebenfalls gleiche Aktivierungswärme besitzen, haben Para-n-butyraldehyd u. Paraisobutyraldehyd bei allen Tempp. u. Drucken prakt. gleiche Geschwindigkeitskonstanten, die etwa doppelt so groß wie bei Paraacetaldehyd sind. Steigerung der molekularen Komplexität steigert also die Rk.-Wahrscheinlichkeit. — Der Ersatz eines Wasserstoffs in einer CH_3-Gruppe durch eine CH_3CH_2-Gruppe vergrößert bei den Estern die Rk.-Geschwindigkeit um den Faktor 1,6, bei den Paraldehyden um den Faktor 2. Dies Ergebnis stützt die Annahme, daß bei beiden Rkk. trotz der Verschiedenheit der Verbb. der Rk.-Vorgang der gleiche ist: die Lsg. der C—O-Bindung. (Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III. [3] 27. 161—68. 1933. Dalhousie Univ. Labor. of Physical Chem.) Lorenz.

Christina C. Miller, *Die Umwandlungsgeschwindigkeit von Methylammoniumcyanat in Methylharnstoff in wässeriger Lösung.* Der Temp.-Koeff. der Umsetzung wird in verd. wss. Lsg. (<0,1-molar) bei 40 u. 50° bestimmt. Da bei den kleinen Konzz. eine 2. Rk. vorherrschend wird, muß die Geschwindigkeitskonstante bei unendlicher Verd. bei 40° durch Extrapolation ermittelt werden. Messungen der Äquivalentleitfähigkeit der Lsgg. zeigen, daß nicht der nach Arrhenius, sondern nach Brönsted berechnete Dissoziationsgrad in die Gleichung für die Rk.-Geschwindigkeit eingeht. Dies wird gestützt durch die beobachteten Wrkgg. von Konz.-Änderungen u. von Elektrolytzusätzen mit u. ohne gemeinsames Ion. — Die mit Hilfe einer Näherungsform der Gleichung von Christiansen für eine bimolekulare Ionenrk. von meßbarer Geschwindigkeit bei 40° berechnete Geschwindigkeitskonstante stimmt mit dem experimentellen Wert überein. — Eine Ausdehnung der Theorie auf die Umwandlungsgeschwindigkeiten anderer Alkylammoniumcyanate in W. u. von Ammoniumcyanat in

W. u. A. führt zu der Folgerung, daß die Ionen dieser Cyanate höchstwahrscheinlich direkt für die Bldg. der Harnstoffverbb. verantwortlich sind, u. daß die DE. des Lösungsmittels eine besondere Rolle für die Rk.-Geschwindigkeit spielt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **145**. 288—306. 2/6. 1934. Edinburg, Univ., Chem. Dep.) ZEISE.

Guichard, *Adsorption und Katalyse an Tonerde.* (Vgl. C. **1926**. I. 3306.) Zur Aufklärung des Rk.-Mechanismus der katalyt. Dehydratation des A. werden an Al_2O_3 (aus Na-Aluminat + HCl in der Kälte Cl-frei gewaschen, bei 500° getrocknet) isotherme u. isobare Adsorptionskurven für A.-, Ä.- u. W.-Dampf aufgenommen. Die Extrapolation der Messungen auf die übliche Rk.-Temp. von 240° ergibt, daß bei dieser Temp. prakt. keine Adsorption von Ä. u. W. stattfindet u. zwar auch dann, wenn die Hälfte des A. in Ä. u. W. umgewandelt ist. Die weitverbreitete Ansicht, daß bei der A.-Dehydratation an Al_2O_3 das gebildete W. bevorzugt am Katalysator adsorbiert wird, scheint demnach nicht haltbar. Es handelt sich vielmehr offenbar um bivariante Adsorptionsmechanismen, wobei die bevorzugte Adsorption der A.-Moll. die Beschleunigung der Rk. durch Al_2O_3 begünstigt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 573—75. 5/2. 1934.) R. K. MÜLLER.

F. Seehof, *Hydrierung mit Nickel als Katalysator.* Entw., Anwendungsmöglichkeiten, Rk.-Mechanismus, Vergleich mit Edelmetallkatalysatoren, Katalysatorgifte, Theorie der katalyt. Wrkg. des Ni, Bedeutung u. prakt. Ausführung der Hydrierung von Fetten u. Ölen, Verwendung von unreinem H_2. (Metallbörse **24**. 453—54. 11/4. 1934.) R. K. MÜLLER.

Richard Klar, *Über die Adsorption von Äthylen, Äthan und Wasserstoff im Zusammenhang mit der Äthylenhydrierung.* Bei der Hydrierung von Äthylen an einem aus Oxalat bereiteten Ni-Katalysator wird mit steigender Temp. zunächst ein Steigen, nach Durchlaufen eines Höchstwertes bei 130° ein Absinken der Rk.-Geschwindigkeit beobachtet. Vf. bringt dieses Verh. der Rk.-Geschwindigkeit mit der Adsorption der Rk.-Partner in dem Temp.-Gebiet um 130° in Zusammenhang. Es wurden Adsorptionsisothermen von Äthylen, Äthan u. Wasserstoff z. T. auch von Gemischen dieser Stoffe bei Tempp. von 0 bis 175° aufgenommen; ferner wurden, vor allem bei 130°, Hydrierungsverss. durchgeführt. Zur Verwendung kam ein Katalysator, der durch Oxyd u. CO verunreinigt war. Für diesen Katalysator werden die Adsorptionspotentiale seiner Oberfläche u. seiner akt. Zentren in bezug auf C_2H_4, C_2H_6 u. H angegeben. Zwischen dem genannten unregelmäßigen Verlauf der Rk.-Geschwindigkeit der Hydrierung bei Temp.-Steigerung u. der von dem Vf. festgestellten gleichmäßigen Steigerung der aktivierten Adsorption ist kein Zusammenhang ersichtlich. Hingegen führt die Beobachtung, daß die Äthylenkonz. in der adsorbierten Phase mit steigender Temp. fällt, zu der Anschauung, daß nicht der aktiviert adsorbierte H, sondern akt. adsorbiertes C_2H_4 als Träger der Hydrierungsrk. anzusehen ist. (Z. physik. Chem. Abt. A **168**. 215—26. März 1934. Frankfurt a. M., Inst. f. physikal. Chemie d. Univ.) JUZA.

Shun-ichiro Iijima, *Über die Sorption von Wasserstoff durch reduziertes Nickel.* III. *Wärmebehandlung des reduzierten Nickels und ihre Beziehung zur Sorptionsgeschwindigkeit und zur Menge des sorbierten Wasserstoffes.* (II. vgl. C. **1934**. I. 3449.) Reduziertes Ni wird bei verschiedenen Tempp. zwischen 300 u. 500° therm. vorbehandelt. Die dann bei 0° u. 20,30 mm Druck jeweils sorbierte H_2-Menge ergibt, gegen $\sqrt{t}$ aufgetragen (t = Zeit in Min.) eine nach oben konvexe Kurve, die schließlich in eine schräg ansteigende Gerade ausläuft. Der gekrümmte Teil wird auf die eigentliche Adsorption, der geradlinige Teil auf die sich hieran anschließende Diffusion des H_2 ins Innere des Ni zurückgeführt. Im Übergangspunkt vom gekrümmten zum geradlinigen Teil soll das Adsorptionsgleichgewicht erreicht sein. Die entsprechenden Zeiten sind um so kürzer, je höher die Temp. der Vorbehandlung war; in derselben Richtung nimmt die adsorbierte H_2-Menge ab. Dagegen folgert Vf. aus der Parallelität aller geradlinigen Kurventeile, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Gases in das Ni unabhängig von jener Temp. ist. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **23**. 164—72. Jan. 1934.) ZEISE.

N. M. Shaworonkow und **P. M. Reschtschikow**, *Absorption von Kohlenoxyd durch Kupferammoniaksalzlösungen.* Die Eigg. der Lsgg. von Chloriden, Formiaten, Lactaten u. Acetaten des Kupferammoniaks werden untersucht. Die Absorptionsfähigkeit der Salzlsgg. für CO fällt mit steigender Temp. (Optimum 0—20°). Die Regenerierung der Lsgg. geht am besten zwischen 50 u. 80° vor sich, je nach der Stabilität der Lsg. Der Charakter des Anions beeinflußt die Absorptionskapazität, wobei am stärksten die Formiatlsgg., u. am schwächsten die Lactatlsgg. absorbieren. Letztere

lassen sich sehr gut regenerieren. Die Absorptionsfähigkeit der Cu-NH_3-Salzlsgg. steigt mit zunehmendem Cu- u. NH_3-Geh. der Lsg. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **10**. Nr. 8. 41—49. Okt. 1933. Chem. Lab. d. staatl. Stickstoffinst.) GURIAN.

Robert H. Bradbury, Experimental studies in chemistry. London: Appleton 1934. 8°. swd. 3 s. 6 d.

Manuel Riquelme Sanchez, Nociones de ciencias fisicas, quimicas y naturales. 4 a ed. corr. y aument. Barcelona: Bosch 1934. (396 S.) 8°. 15.—.

S. Veil, Les phénomenes périodiques de la chimie. II. Les périodicités cinétiques. Paris. Hermann et Cie. 1934. (32 S.) Br.: 10 fr.

Jocelyn Field Thorpe and **Martha Annie Whitely**, Thorpe's dictionary of applied chemistry, supplement, v. I. New York: Longmans 1934. (701 S.) 8°. buck., 25.00.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Richard A. Beth, *Ein Versuch zum Nachweis des Quantenspins.* Es wird die Möglichkeit besprochen, das Winkelmoment von zirkular polarisiertem Licht direkt auf mechan. Wege nachzuweisen. In der getroffenen Versuchsanordnung wird ein Halbwellenglimmerplättchen von 3 cm Durchmesser im Vakuum an einem WOLLASTON-Draht von 0,0005 cm Durchmesser u. 1 m Länge aufgehängt. Ein rechtszirkular polarisiertes Licht durchsetzt vertikal das Plättchen u. tritt als linkszirkular polarisiertes Licht aus dem Plättchen heraus. Dem Plättchen wird ein bestimmter Winkelimpuls erteilt. Ein starkes Bündel weißen Lichtes kann auf dem Plättchen konzentriert werden u. würde, selbst wenn es nur teilweise zirkular polarisiert wäre, einen entsprechend stärkeren Effekt ergeben. Die Amplitude dieses Effektes kann durch gewöhnlichen Spiegel oder durch die Skalenmethode leicht nachgewiesen werden. (Physic. Rev. [2] **45**. 296. 15/2. 1934. Worcester Polytechnic Inst.) G. SCHMIDT.

W. H. Furry und **J. R. Oppenheimer**, *Über die Theorie des Elektrons und des positiven Elektrons.* (Vgl. C. **1933**. II. 2634.) Es werden die DIRACschen Annahmen über die Theorie des Elektrons weiter entwickelt in der Absicht, eine strikte Theorie der Elektronen u. positiven Elektronen aufzubauen. Bei der Aufstellung eines Formalismus werden Wellenfunktionen eingeführt, die den Zustand der Elektronen u. Positronen im System beschreiben. Ferner werden Operatoren aufgestellt, die die Energie, Ladung, Stromdichte usw. darstellen. Die elektromagnet. Zwischenwrkg. der Elektronen u. Positronen wird formuliert. Die in diesem Zusammenhange auftretenden Doppeldeutungen werden diskutiert. Die DIRACsche Gleichung liefert für alle Probleme, auf die diese Gleichung anwendbar ist, die genauen Energieniveaus für ein Elektron u. die genauen Strahlungs- u. Übergangswahrscheinlichkeiten. Hierbei werden die Wellenfunktionen aus den Lsgg. der DIRACschen Gleichung konstruiert. (Physic. Rev. [2] **45**. 245—62. 15/2. 1934. Berkeley, Univ. of Calif.) G. SCHMIDT.

W. H. Furry und **J. R. Oppenheimer**, *Über die Theorie des Elektrons und des positiven Elektrons.* In Ergänzung vorstehend referierter Betrachtungen der Vff. über das gleiche Thema werden zusätzliche Bemerkungen über die Massysteminvarianz des Formalismus mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] **45**. 343—44. 1/3. 1934. Berkeley, California.) G. SCHMIDT.

J. R. Oppenheimer, *Die Theorie des Elektrons und des positiven Elektrons.* Die neueren theoret. Ergebnisse über die Erzeugung von positiven Elektronen durch inneren Austausch der γ-Strahlen u. durch Elektronenstoß werden mit dem Experiment verglichen. Im allgemeinen stimmt die Theorie gut mit der Beobachtung für radioakt. γ-Strahlen u. für die Strahlen, die bei der Kernzertrümmerung erzeugt werden, überein; sie weicht dagegen völlig für γ-Strahlen sehr hoher Energie ab u. liefert keine Erklärung für die Primärprozesse in der Höhenstrahlenabsorption. Sie erklärt ebenfalls nicht die bei der Al-Zertrümmerung beobachteten positiven Teilchen. Die Grenzen der Theorie werden formuliert, u. es zeigt sich, daß innerhalb dieser Grenzen ein völliger Formalismus zur Beschreibung des Zustandes eines Systems, das Elektronen u. positive Teilchen enthält, möglich ist. Ferner lassen sich die Energieniveaus u. die Übergangswahrscheinlichkeiten des Systems berechnen. Die physikal. Erklärung des Formalismus wird unter besonderer Berücksichtigung der Frage der Lokalisierbarkeit des Elektrons erklärt. Es zeigt sich, daß keine vollständige raumzeitliche Beschreibung des Systems möglich ist. Der Effekt von Paaren auf das elektromagnet. Feld der Teilchen wird besprochen, wobei sich ergibt, daß die Paare zu den Kräften zwischen den Punkt-

ladungen beitragen. (Physic. Rev. [2] **45**. 290. 15/2. 1934. Berkeley, Univ. of California.) G. SCHMIDT.

Carl D. Anderson, *Das Positron.* (Vgl. C. **1934**. I. 2711.) Es wird auf die verschiedenen neueren Unterss. über die Erzeugung u. Eigg. der Positronen einschließlich der Experimente mit Höhenstrahlen u. Th C″-γ-Strahlen hingewiesen. (Physic. Rev. [2] **45**. 290. 15/2. 1934. California Institute of Technology.) G. SCHMIDT.

G. E. Uhlenbeck, *Einführung in die Theorie des Positrons.* Die DIRACsche Theorie des Elektrons führt notwendigerweise auf die relativist. Wellengleichung für das Elektron. Die Theorie erklärt den Spin des Elektrons, woraus die SOMMERFELDsche Feinstrukturformel u. die KLEIN-NISHINA-Formel für Streuung freier Elektronen folgt. Es wird auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die sich in weiterer Anwendung der Theorie aus den Zuständen negativer kinet. Energie ergeben. Übergänge nach diesen Zuständen sind möglich im Gegensatz zum Experiment. DIRAC hat versucht, diese Schwierigkeiten durch die Annahme zu überwinden, daß fast alle negativen Zustände nach dem PAULI-Prinzip ausgefüllt sind. Ein unbesetzter negativer Zustand verhält sich wie ein Teilchen positiver Ladung u. M.; letztere ist gleich der Elektronenmasse. Die Betrachtungen über die Zerstörung dieses Teilchens durch Verb. mit einem gewöhnlichen Elektron führen zu quantitativen Ergebnissen für die Wahrscheinlichkeit der Bldg. eines Elektronen-Positronenpaares durch Absorption harter γ-Strahlen in der Nähe eines schweren Kerns. In der gleichen Weise läßt sich die Wahrscheinlichkeit der Zerstörung eines Positrons durch Verb. mit einem Elektron erklären. (Physic. Rev. [2] **45**. 290. 15/2. 1934. Univ. of Michigan.) G. SCHMIDT.

J. Chadwick, P. M. S. Blackett und **G. P. S. Occhialini**, *Einige Versuche über die Erzeugung von positiven Elektronen.* Die Emission positiver Elektronen ist unter verschiedenen experimentellen Bedingungen untersucht worden: 1. aus einer Pb-Schicht, die den γ-Strahlen des akt. Nd. des Th ausgesetzt war; 2. direkt aus einer Strahlenquelle des akt. Nd. des Th u. 3. aus einer Pb-Schicht, die den Strahlungen (γ-Strahlen u. Neutronen) aus Be, B u. F ausgesetzt war. Die Energiemessungen der Positronen, die aus dem Pb durch die Th-γ-Strahlen ausgel. wurden, deuten darauf hin, daß ein Positron u. ein Elektron gleichzeitig durch die Zwischenwrkg. eines γ-Strahls u. eines Atoms erzeugt werden, u. daß die M. des Positrons gleich der des Elektrons ist. Das Positron u. das Elektron werden wahrscheinlich im elektr. Felde außerhalb des Kerns erzeugt. Weiterhin zeigen die Beobachtungen, daß beim Durchgang von γ-Strahlen hoher Frequenz durch Pb ein merklicher Teil der absorbierten Energie zur Erzeugung eines Positrons u. eines Elektrons verbraucht wird. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **144**. 235—48. 1/3. 1934. Cambridge.) G. SCHMIDT.

G. Beck und **K. Sitte**, *Die β-Emission der positiven Elektronen.* Die neu entdeckte künstliche Erzeugung radioakt. Isotopen wird in Verb. gebracht mit der theoret. Betrachtung des β-Typs der radioakt. Transformation. Vff. berechnen die kontinuierlichen Energiespektren, die von N^{13} nach der von den Vff. entwickelten Theorie u. gemäß der Annahme erwartet werden, daß das sogenannte Neutrino gleichzeitig mit dem Elektron emittiert wird. Es zeigte sich, daß es kaum möglich ist, durch Messungen des Verlaufs des Energiespektrums zwischen diesen beiden Annahmen zu entscheiden. Die Zerfallskonstante, die sich aus der Extrapolation bekannter Werte für die schweren radioakt. β-Körper ergibt, stimmt sehr gut mit der Größenordnung des beobachteten Wertes überein. Diese Tatsache bestätigt die Annahme, daß die extrem langen Halbwertszeiten der leichteren β-Körper K u. Rb nicht verglichen werden können mit denen der anderen β-akt. Substanzen. Die extrem hohen Werte der Zerfallskonstanten dieser Elemente müssen durch einen komplizierteren Mechanismus erklärt werden, der wahrscheinlich in einem Doppelprozeß unter gleichzeitiger Aussendung von 2 Elektronen aus dem Kern besteht. (Nature, London **133**. 722. 12/5. 1934. Prag, Deutsche Universität.) G. SCHMIDT.

Arthur Bramley, *Das Neutron.* Neuere Verss. über die Zertrümmerung des Deutons durch das Proton zeigen, daß die aus diesen Verss. berechnete M. des Neutrons viel kleiner als die von CHADWICK angegebene M. ist. Die Massendifferenz ist einer Energie von etwa $6 \cdot 10^6$ V äquivalent. Dieser Befund läßt eine Revision der Vorstellungen über den Kern u. dessen Bestandteile als notwendig erscheinen. Werden die Neutronen im Kern durch Quantengesetze zusammengehalten u. kann die Bindungsenergie vernachlässigt werden, so läßt sich die DIRACsche Strahlungstheorie auf das Neutron anwenden. Der Kern bildet demnach in seinen verschiedenen Quantenzuständen stabile Konfigurationen wie Positron plus Neutron, Proton, Positron plus 2 Neutronen,

Deuton u. andere Verbb. von Positronen u. Neutronen. Die Verss. über die Erzeugung von Neutronen durch α-Teilchen ergeben in vielen Fällen Neutronen mit sehr verschiedenen Energien. Diese Neutronen werden wahrscheinlich durch die Emission von γ-Strahlen aus dem Kern hervorgerufen. (Science, New York [N. S.] **79**. 160. 16/2. 1934. Franklin Institute.) G. Schmidt.

I. Curie und **F. Joliot**, *Die Masse des Neutrons.* Die M. des Neutrons ist aus Zertrümmerungsverss. des B zu 1,0068 berechnet worden. Im Gegensatz zu der dieser Berechnung zugrunde liegenden Kernrk. nehmen Vff. an, daß die Emission des Neutrons aus dem Isotop B_5^{10} u. nicht aus dem B_5^{11} herrührt. Der B_5^{10}-Kern kann zwei verschiedene Arten von Umwandlungen unter der Wrkg. der α-Teilchen des Po erleiden. Bei der einen Rk. wird ein Proton emittiert, bei der anderen ein Neutron u. ein positives Elektron. Die neusten Verss. über die Erzeugung neuer Radioelemente haben die von den Vff. vorgeschlagenen Umwandlungen des B bestätigt. Ähnliche Rkk. sind mit den Kernen Al_{13}^{27} u. mit Mg_{12}^{24} beobachtet worden. Hier sind die Kerne N_7^{13}; Si_{14}^{27} u. P_{15}^{30} die instabilen Kerne, die unter Emission von positiven Elektronen zerfallen. Die vollständigen Rkk. mit den Massen u. Energien aller Teilchen für die beiden Umwandlungsarten des B ermöglichen eine Berechnung der M. des Neutrons ohne Benutzung exakter Massen eines jeden Kerns mit Ausnahme des Protons. Die durch die neuen Radioelemente emittierten Positronen bilden ein kontinuierliches Spektrum mit einem Energiemaximum von $1{,}5 \cdot 10^6$ e V für N_7^{13} u. von $3 \cdot 10^6$ e V für P_{15}^{30} u. angenähert von $1{,}5 \cdot 10^6$ e V für Si_{14}^{27}. Die Emission der Positronen ist wahrscheinlich von der Emission von Neutrinos begleitet. Die M. dieser Teilchen wird als sehr klein, angenähert gleich 0, angenommen. Für die in den Kernrkk. auftretenden Energien werden im Falle des B, Al u. Mg die numer. Werte angegeben. Für die M. des Neutrons wurden drei beieinander liegende Werte erhalten, die unter Berücksichtigung der Stabilitätsbetrachtungen des B_4^9-Kerns den Mittelwert von 1,010 ergeben. Der wahrscheinliche Fehler ist nicht größer als 0,0005. Mit der M. von 1,010 des Neutrons ist die maximale Energie des Neutrons, das von Be durch die α-Teilchen des Po herausgeschleudert wird, etwa $9 \cdot 10^6$ e V. Die Emission langsamer Neutronen bei der Beschießung von Li mit den Po-α-Teilchen findet nur dann eine Erklärung, wenn für die M. des B_5^{10} angenommen wird, daß sie nur etwa 0,003 zu groß ist. Wenn die Atomkerne nur Protonen u. Neutronen enthalten, kann die β-Emission als Folgeprozeß der Umwandlung eines Neutrons in ein Proton innerhalb des Kerns betrachtet werden. Bei dieser Umwandlung wird ein negatives Elektron u. ein Neutrino ausgesandt. Der umgekehrte Vorgang ist ebenfalls möglich, d. h. es kann eine Umwandlung eines Protons in ein Neutron unter Aussendung eines Positrons u. eines Neutrinos stattfinden. Mit der M. von 1,010 für das Neutron ist die bei der Umwandlung Neutron $\longrightarrow$ Proton + negatives Elektron befreite Energie $= 2{,}1 \cdot 10^6$ e V. Die bei der Umwandlung Proton $\longrightarrow$ Neutron + Positron absorbierte Energie beträgt $3{,}1 \cdot 10^6$ e V. (Nature, London **133**. 721. 12/5. 1934. Paris, Institut du Radium.) G. Schmidt.

P. Auger, *Die langsamen Neutronen, die durch das Beryllium unter der Wirkung der α-Strahlen emittiert werden.* Mittels einer Wilsonkammer, die mit H_2 gefüllt war, werden die Bahnen von Protonen, die durch Stöße von Neutronen erzeugt worden sind, aufgenommen. Den Neutronenstrahler bildete eine Be-Quelle, die von α-Strahlen beschossen wurde. Die Aktivitäten der α-strahlenden Präparate lagen zwischen 150 bis 200 Millicuries. Auf den Aufnahmen sind deutlich 2 wohldefinierte Bahnengruppen zu erkennen. Die eine entspricht schnellen Protonen, die unter der Wrkg. von Neutronen großer Energie entstanden sind. Die andere entspricht Protonen schwacher Energie, die von Stößen langsamer Neutronen herrühren. Die kinet. Energie der langsamen Neutronen ist in der Größenordnung von $^1/_{10}$ der Energie der ersten Gruppe. Diese langsamen Neutronen werden unabhängig von sekundären Effekten, Streuung u. unelast. Zusammenstößen direkt durch das Be unter der Wrkg. der α-Teilchen des Po oder der Ra Em ausgesandt u. bilden eine diffuse Gruppe. Ihrer Emission geht eine Anregung des Be-Kerns durch die α-Teilchen voraus, wobei die α-Teilchen nicht vom Be-Kern eingefangen werden. Die Anregungsenergie wird wenigstens teilweise bei der Emission eines Neutrons verbraucht. (J. Physique Radium [7] **4**. 719—24. Dez. 1933. Paris.) G. Schmidt.

T. W. Bonner, *Die Emission von Neutronen aus Fluor und Beryllium.* Die Emission von Neutronen aus F u. Be wird als Funktion der Geschwindigkeit der α-Teilchen untersucht. Die Strahlenquelle bestand aus 10 Millicuries Po auf einer Ag-Unterlage. Der Neutronenstrahler in Form von CaF oder Be befand sich auf einer

Glaskugel von 3,8 cm Radius. Durch Veränderung des Druckes konnte die Reichweite der auftreffenden α-Teilchen variiert werden. Zur Messung der Ionisationsströme wurde eine Ionisationskammer benutzt, die H_2 bei 20 at Druck enthielt. Weniger als 5% des Stromes wird den γ-Strahlen zugeschrieben, die mit den Neutronen emittiert werden. Der Ionisationsstrom der Neutronen aus F verschwindet, wenn die Reichweite der α-Strahlen geringer als 2,3 cm in Luft wird. Diese Reichweite entspricht einer Energie von $3{,}7 \cdot 10^6$ e V. Die maximale Energie der Neutronen, die von Po + Be emittiert werden, ist in der Größenordnung von $12 \cdot 10^6$ e V. Dieser Wert liegt über dem Energiewert der anregenden α-Teilchen. Somit ist die Kernrk. für α-Teilchen jeder Energie möglich. Die maximale Energie der Neutronen, die von einem Element emittiert werden können, kann aus dem unteren Grenzwert der α-Teilchenenergie für die Neutronenemission berechnet werden. Daraus folgt für die maximale Energie der Neutronen aus Po + F der Wert von $1{,}6 \cdot 10^6$ e V. (Physic. Rev. [2] **45**. 425. 15/3. 1934. Houston, Texas, Rice Institute.) G. Schmidt.

Gordon L. Locher, *Neutronen hoher Energie aus Höhenstrahlungsstößen in Aluminium.* Die Nebelkammeraufnahmen in Ar der Zertrümmerungsprodd. der Höhenstrahlungsstöße aus Al ergeben Rückstoßatombahnen, die ähnlich den Bahnen von Ar-Atomen sind, die beim Rückstoß von Zusammenstößen mit Neutronen erhalten werden. Diese Rückstoßatombahnen werden den Ar-Atomen zugeschrieben, die von ihren Kernelektronen durch plötzlichen Stoß mit Neutronen sehr hoher Energie befreit worden sind. Die Breite dieser Bahnen wird aus dem Moment berechnet, das den Elektronen durch Zusammenstoß mit stark geladenen Rückstoßkernen übertragen worden ist. Die Elektronen verursachen Bahnen beträchtlicher Länge, ähnlich wie schnelle δ-Strahlen. Die Reichweite dieser Elektronenbahnen wird für eine bestimmte Ladung berechnet. Die Energien der Rückstoßatome in Al-Stößen sind einheitlich größer als die Energien aus Pb-Stößen, woraus folgt, daß charakterist. Unterschiede zwischen den Prozessen bestehen, die Höhenstrahlneutronen aus Stößen in verschiedenen Substanzen verursachen. (Physic. Rev. [2] **45**. 296—97. 15/2. 1934. Bartol Res. Foundation of the Franklin Inst.) G. Schmidt.

M. L. Oliphant, P. Harteck und **Rutherford**, *Mit schwerem Wasserstoff beobachtete Umwandlungseffekte.* Die Verbb. NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ u. H_3PO_4 zeigen bei einer Beschießung mit schnellen Protonen (H^+) kein wesentlich anderes Verh. als die isotopen Verbb. mit D. Wenn man aber schnelle Diplonen (D^+) zur Beschießung verwendet, dann wird eine sehr große Zahl schneller Protonen frei, die selbst bei einer Energie von 20 kV noch merklich ist. Bei 100 kV lassen sich die Effekte schon nicht mehr mit der verwendeten Anordnung messen. Neben einer Protonengruppe mit einer Reichweite von 14,3 cm (einer Ausstoßungsenergie von 3000 kV entsprechend) wird eine Gruppe aus ungefähr ebenso vielen einfach geladenen Teilchen mit einer Reichweite von ca. 1,6 cm beobachtet. Die außerdem noch beobachteten schwachen Gruppen können den primären Rkk. zwischen Diplonen noch nicht endgültig zugeordnet werden. Ferner treten zahlreiche Neutronen auf, deren größte Energie ca. 3000 kV beträgt. Vorläufige Deutung: Wahrscheinlich vereinigen sich je 2 Diplonen beim Stoß zu einem instabilen He-Kern mit der M. 4,0272 u. 2 Ladungen, der dann auf 2 möglichen Wegen zerfallen kann (vgl. C. **1934**. I. 3427). (Nature, London **133**. 413. 17/3. 1934. Cambridge, Cavendish Lab.) Zeise.

M. L. E. Oliphant, P. Harteck und **Lord Rutherford**, *Bei schwerem Wasserstoff beobachtete Umwandlungseffekte.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Wrkg. von Diplonen auf Diplonen, indem sie Ndd., die das schwere H-Isotop (D) enthalten, mit Diplonen beschießen. Dabei entsteht zunächst eine Gruppe von Protonen mit der Reichweite 14,3 cm, die sehr zahlreich sind, ferner eine Gruppe von einfach geladenen Teilchen mit einer Reichweite von nur 1,6 cm. Beide Gruppen enthalten dieselbe Anzahl von Teilchen. Die Umwandlung, durch die sie entstanden sein können, wird diskutiert; Vff. bringen Gründe für die Annahme bei, daß die Gruppe von kurzer Reichweite aus den Kernen eines neuen H-Isotops mit der M. 3,0151 besteht. Die Anzahl der ausgesandten Teilchen wird in Abhängigkeit von der Energie der beschießenden Diplonen untersucht u. die absol. Ausbeute für einen reinen Diplonenstrahl, der auf eine reine H^2-Schicht trifft, bei 10^5 V zu ca. $1 : 10^6$ abgeschätzt. — Als weitere Zertrümmerungsprodd. bei jener Beschießung werden Neutronen in großer Zahl festgestellt; ihre Energie beträgt ca. $2 \cdot 10^6$ e-Volt. Vermutlich entstehen sie durch eine andere Zertrümmerung des bei der Vereinigung von 2 Diplonen zunächst entstehenden instabilen He-Kernes, nämlich ${}_2He^4 \longrightarrow {}_2He^3 + {}_0n^1$ an Stelle von

$_2He^4 \longrightarrow {}_1H^1 + {}_1H^3$ (die links unten stehende Zahl gibt die positive Ladung, die rechts oben stehende Zahl die M. an); die Energie der Neutronen wird aus der berechneten M. von $_2H^3$ im Einklang mit der Beobachtung deduziert. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A **144**. 692—703. 1/5. 1934. Cambridge, CAVENDISH Lab.) ZEISE.

P. I. Dee, *Zertrümmerung des Diplons.* Neuere Verss. von OLIPHANT, HARTECK u. RUTHERFORD (vorst. Reff.) haben gezeigt, daß die Beschießung durch die H_1^2-Kerne hoher Geschwindigkeit von Verbb., die H_1^2 enthielten, 3 Teilchengruppen ergeben, u. zwar 2 Teilchengruppen gleicher Anzahl von einfach geladenen Teilchen mit Reichweiten von 14,3 cm u. 1,6 cm zusammen mit Neutronen maximaler Energie von etwa $3 \cdot 10^6$ Volt. Aus den für diese Umwandlungen vorgeschlagenen Rkk. wird erwartet, daß das Proton u. das H-Isotop der M. 3 Rückstoß in entgegengesetzten Richtungen ergeben mit Ausnahme einer kleinen Korrektur, die durch das Moment des eingefangenen Diplons bedingt ist. Zur Prüfung dieser Möglichkeit wurde die WILSON-Kammer-Methode benutzt, mit der die Bahnen der Zertrümmerungsteilchen photographiert wurden, die von der Beschießung einer Schicht von $(NH_4)_2SO_4$ mit H_1^2 herrühren. Die erste Versuchsreihe wurde mit einer dünnen Schicht ausgeführt, die in einem evakuierten Röhrchen im Mittelpunkt der WILSON-Kammer enthalten war. Die Kammer wurde mit einer geeigneten Mischung von He u. Luft gefüllt, um die Länge der Bahnen der kurzen Teilchen zu vergrößern. Es wurden bei diesen Verss. entgegengesetzt gerichtete Bahnenpaare von etwa 14,3 cm u. 1,6 cm Reichweite mit weit größerer Häufigkeit als sie der zufälligen Verteilung zugeschrieben werden kann, beobachtet. Zur Unters. der Neutronenemission wurde eine zweite Versuchsreihe unternommen, bei der eine Schicht des gleichen Materials, die in einem Pb-Rohr von 3 mm Wandstärke enthalten war, in der gleichen Weise wie früher beschossen wurde; die Kammer war mit einer Mischung von 50% He in Luft gefüllt. Unter diesen Bedingungen wurden 31 Rückstoßbahnen, die aus dem Gas herrührten, photographiert. Unter der Annahme, daß diese Rückstoßteilchen durch Stöße mit Neutronen hervorgerufen worden sind, scheinen die letzteren aus einer angenähert homogenen Gruppe mit maximaler Energie von $1{,}8 \cdot 10^6$ V zu bestehen. (Nature, London **133**. 564. 14/4. 1934. Cambridge, Cavendish Laboratorium.) G. SCHMIDT.

H. A. Wilson, *Die Kernenergien von Aluminium und Beryllium.* (Vgl. C. **1934**. I. 1281.) Vom Vf. ist bereits früher angenommen worden, daß die Kerne der radioakt. Atome Energien besitzen, die Vielfache von $3{,}85 \cdot 10^5$ e V sind. Wird Al mit α-Strahlen beschossen, so emittiert es Protonen. Für einige α-Strahlenenergien besitzt die Protonenemission Höchstwerte. Diese α-Teilchenenergien entsprechen wahrscheinlich den Energieniveaus des Al-Kerns. Die Unterschiede zwischen den Energiewerten der Resonanzniveaus liegen bei 3,9; 3,7 u. 4,9, deren Mittelwert sich nicht stark von 3,85 unterscheidet. Wird Be mit α-Teilchen beschossen, so ändert sich die Emission der Neutronen ebenfalls mit der Energie der α-Teilchen u. hat Maxima- u. Minimawerte. Die Unterschiede zwischen den Minimawerten liegen bei 4; 4,5; 4 u. 3. Diese Ergebnisse zusammen mit denen für radioakt. Atome stützen die Annahme, daß die Kerne der Atome aller Elemente Energien von $3{,}85 \cdot n$ oder $3{,}85 \cdot n + c$ besitzen, wo $n = 0; 1; 2; 3 \ldots$ u. c eine Konstante ist. (Physic. Rev. [2] **45**. 430. 15/3. 1934. Houston, Texas, Rice Institute.) G. SCHMIDT.

J. D. Cockcroft und **E. T. S. Walton**, *Versuche mit positiven Ionen hoher Geschwindigkeit.* III. *Die Zertrümmerung von Lithium, Bor, Kohlenstoff durch schwere Wasserstoffionen.* (II. vgl. C. **1932**. II. 3051.) Unter Verwendung des bereits beschriebenen Hochspannungsgenerators, der ein Spannungsmaximum bei 700 KV lieferte, wurden die durch Beschießung mit schweren H^2-Ionen hervorgerufenen Zertrümmerungsprozesse unter Protonenemission näher untersucht. Außerdem wird die Emission von α-Teilchen aus B bei H^2-Beschießung behandelt. Der Nachweis der Protonen hoher Geschwindigkeit erfolgte in den meisten Fällen durch Absorptionsmessungen mit einer Ionisationskammer. Im Falle von Li wurde eine Protonengruppe von 30,5 cm Reichweite beobachtet, die durch den Übergang von Li^6 nach Li^7 erklärt wird. B liefert Protonengruppen mit Reichweiten von 92, 58 u. 31 cm zusammen mit einer kontinuierlichen Verteilung der α-Teilchen mit Reichweiten bis zu 15 cm. C besitzt eine Protonengruppe mit 14 cm Reichweite. Bei einer großen Anzahl von schweren Elementen ist eine Protonengruppe mit 14 cm Reichweite beobachtet worden. Durch Verss. wird nachgewiesen, daß diese Protonengruppe wahrscheinlich vom C, der auf der Oberfläche in dünner Schicht vorhanden ist, herrührt. Im allgemeinen kann angenommen werden, daß die Emission einer schnellen Protonengruppe mit dem Übergang von einem Isotop

eines Elementes in das nächst schwerere Isotop verbunden ist. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **144**. 704—20. 1/5. 1934. Cambridge, Cavendish Lab.) G. Schmidt.

P. Savel, *Über die komplexe Strahlung, die in den leichten Elementen durch die α-Teilchen angeregt wird.* Im Anschluß an die Unterss. der durch die α-Teilchen in F u. Al angeregten Strahlungen (C. **1934**. II. 195) werden bereits bekannte Ergebnisse an Li, Na u. Mg überprüft. Außerdem liefern die Messungen den Nachweis einer γ-Strahlung, die in N angeregt wird. Die hauptsächlichsten Ergebnisse enthalten für die angeführten Elemente den Massenabsorptionskoeff. der angeregten Strahlung in Pb, die Quantenenergie der γ-Strahlung, die für das auftreffende α-Teilchen erforderliche Mindestenergie zur Erzeugung von Quanten u. Neutronen, die notwendige Pb-Dicke zur Herabsetzung der Intensität des durch die Neutronen hervorgerufenen Ionisationsstromes auf die Hälfte u. endlich die Energie der Neutronen selbst. Aus einer großen Anzahl von Messungen ließ sich der Absorptionskoeff. der in N angeregten γ-Strahlung bestimmen. Ein Effekt, der durch Neutronen hervorgerufen worden ist, trat nicht auf. Die Energie der bei den anderen Substanzen auftretenden Neutronen wird durch Vergleich mit den Neutronen aus Li, B u. Be bestimmt. Die Energiebilanz bei der Zertrümmerung des Li unter Neutronenemission zeigt an, daß die Neutronenemission von 900 000 eV Energie nur möglich ist bei Verminderung der M. des B^{10} um 0,0034 Einheiten. Die Diskussion über den Ursprung der Quanten führt zu dem Ergebnis, daß bei den leichten Elementen das Herausschleudern von Protonen von der Emission einer γ-Strahlung bestimmter Energie begleitet ist. Im Falle der Zertrümmerung unter Emission von Neutronengruppen wird eine elektromagnet. Strahlung erwartet. Bei der Zertrümmerung des Li konnten Protonen nicht nachgewiesen werden; andererseits beginnt die Quantenemission vor der der Neutronen. Im Falle von N sind nur 2 Protonengruppen bekannt, die ohne Anregung des Kerns emittiert werden, u. deshalb nicht von γ-Strahlung begleitet sind. Diese Betrachtungen führen zu folgenden Annahmen: Im Falle von Li u. N erfolgt die Anregung des Kerns ohne Einfangen des α-Teilchens u. ohne Umwandlung. Der angeregte Kern kehrt in seinem Normalzustand unter Emission einer γ-Strahlung zurück. Im Falle von Na, Mg, F u. Al überlagern sich 2 Prozesse. Bei der Anregung des Kerns ohne Einfangen des α-Teilchens wird eine γ-Strahlung emittiert. Ist die Energie des α-Teilchens ausreichend, um die Umwandlung des Kerns mit gleichzeitiger Emission von Protonen oder Neutronen hervorzurufen, so wird sich eine solche Strahlung der ersteren überlagern. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1404—07. 16/4. 1934. Paris.) G. Schmidt.

C. C. Lauritsen, H. R. Crane und **W. W. Harper**, *Die künstliche Erzeugung radioaktiver Substanzen.* Im Anschluß an die Verss. von Curie u. Joliot (C. **1934**. II. 11) über die Emission positiver Elektronen, die eine beträchtliche Zeit nach Entfernung der auftreffenden α-Strahlen fortdauerte, werden von den Vff. C u. andere Elemente mit Deutonen beschossen. Zu den Verss. wurde ein Tischchen konstruiert, um das herum Schichten einer Anzahl von Substanzen befestigt waren. Der Tisch konnte im Vakuum gedreht werden, so daß es möglich war, jede der Schichten zuerst in das Ionenbündel zur Beschießung u. dann gegenüber einem Geiger-Zähler zu bringen. Der Zähler besaß ein dünnes Fenster, um die Teilchen- oder γ-Strahlenemission aufzuzeichnen. Der Deutonenbeschießung mit $5 \cdot 10^{-6}$ Amp. bei 900 000 V wurden folgende Substanzschichten für etwa 15 Min. ausgesetzt: LiF, Be, H_3BO_3, C, Mg u. Al. Nach Bestrahlung wurden diese Schichten sofort vor den Geiger-Zähler gebracht. Im Falle von B u. C wurde eine große Anzahl von Ausschlägen während der ersten Minuten nach der Beschießung aufgezeichnet. C ergab den größten Effekt. Die Emission nahm mit einer Halbwertszeit von etwa 10 Min. ab. Die Wrkg. von B war weniger intensiv, die Halbwertszeit war etwa 20 Min. Die anderen Substanzen ergaben ebenfalls merkliche Effekte, die aber durch C-Verunreinigungen auf der Oberfläche der Schichten hervorgerufen sein können. Wilson-Aufnahmen liefern für die aus C ausgel. Elektronen Energien, die um etwa $7 \cdot 10^5$ e V abwärts verteilt sind. Die Halbwertszeit (14 Min.) u. die maximale Energie der aus C ausgel. Elektronen zeigen an, daß das bei diesem Prozeß in Frage kommende Isotop das gleiche ist wie im Falle von B, das mit α-Teilchen beschossen worden ist. Außerdem kann berechnet werden, daß ein radioakt. Atom von etwa 10^{10} Deutonen, die auf die Substanzschicht auftreffen, erzeugt wird. Gleichzeitig mit diesen Beobachtungen wird festgestellt, daß der mit Deutonen beschossene C γ-Strahlen während der Zeit der Beschießung emittiert. Die Härte dieser γ-Strahlung entspricht etwa $3 \cdot 10^6$ Volt. Dieser Prozeß wird der Emission von Protonen u. der Bldg. von C^{13} zugeordnet. Insgesamt werden 3 γ-Strahlenquanten bei etwa 10^8 Deutonen bei

$9 \cdot 10^5$ V emittiert. Daraus geht hervor, daß bei der Beschießung des C mit Deutonen nicht mehr als 1% der Umwandlung radioakt. N^{13} liefert, während die restlichen 99% C^{13} ergeben. (Science, New York [N. S.] **79**. 234—35. 9/3. 1934. California Inst. of Technology.) G. SCHMIDT.

H. R. Crane und **C. C. Lauritsen**, *Radioaktivität von Kohlenstoff und Boroxyd, das mit Deutonen beschossen wird, und die Umwandlung von Positronen in Strahlung.* Bei der Beschießung von C mit Deutonen wird das gleiche radioakt. Endprod. erwartet, welches bei der Beschießung von B mit α-Teilchen erhalten wird. Die Zertrümmerungsverss. mit C zeigen die Emission von Positronen an, deren Energien von etwa $0{,}7 \cdot 10^6$ eV an abwärts verteilt sind. Die Verss. erstrecken sich weiterhin auf die Best. der Zerfallskonstanten sowie auf den Nachweis von γ-Strahlen, die in einigen Fällen die induzierte Radioaktivität begleiten. Bei der getroffenen Vers.-Anordnung wurde eine Substanzschicht für etwa 15 Min. einem Ionenstrom von 10^{-6} Amp., der hauptsächlich aus H^2 bestand, bei $0{,}9 \cdot 10^6$ V ausgesetzt. Die Substanzschicht wurde dann vom Entladungsrohr entfernt u. auf den Boden einer Ionisationskammer gebracht. Die erzeugte Ionisation wurde daraufhin als Funktion der Zeit gemessen. Die Intensitätskurven der Ionisation zeigen innerhalb des experimentellen Fehlers die gleiche Halbwertszeit von 10,3 Min. für die Emission von Positronen u. der begleitenden γ-Strahlen an. Daraus geht bereits hervor, daß der gleiche radioakt. Prozeß sowohl für die Positronen als auch für die γ-Strahlen verantwortlich ist. Die γ-Strahlen rühren wahrscheinlich von der Vernichtung der Positronen zusammen mit den Elektronen her. Vff. beschreiben weiterhin die Vers.-Anordnung zur Best. des Absorptionskoeff. der γ-Strahlen. Die Anzahl der emittierten γ-Strahlenquanten wird anschließend mit der Anzahl der Elektronen verglichen. Für die Umwandlung des C durch Deutonen werden folgende Rkk. vorgeschlagen: $C_6^{12} + H_1^2 \longrightarrow C_6^{13} + H_1^1 + \gamma$; $C_6^{12} + H_1^2 \longrightarrow N_7^{13} + n_0^1$; $N_7^{13} \longrightarrow C_6^{13} +$ (positives Elektron). Aus der Anzahl der erhaltenen γ-Quanten folgt, daß der erste Umwandlungsprozeß mit einer 10-fachen Häufigkeit im Verhältnis zum zweiten Prozeß stattfindet. Die Unters. nach induzierter Radioaktivität anderer leichter Elemente bei Beschießung mit Deutonen wurde an LiF, Be, B_2O_3, Mg u. Al durchgeführt. Die B_2O_3-Schicht lieferte einen etwas kleineren Effekt als den, der mit C erhalten wurde. Die Aktivität nahm mit einer Halbwertszeit von etwa 20 Min. ab. Ebenso wie im Falle von C treten auch hier γ-Strahlen in fast der gleichen Intensität auf. Für die Umwandlung des B durch Deutonen werden in Analogie zu der Umwandlung des C folgende Rk.-Prozesse aufgestellt: $B_5^{10} + H_1^2 \longrightarrow C_6^{11} + n_0^1$, $C_6^{11} \longrightarrow B_5^{11} +$ (positives Elektron). (Physic. Rev. [2] **45**. 430—32. 15/3. 1934. California Inst. of Technology.) G. SCHMIDT.

Malcolm C. Henderson, **M. Stanley Livingston** und **Ernest O. Lawrence**, *Die künstliche Radioaktivität, die durch Deutonenbeschießung erzeugt worden ist.* Im Anschluß an die CURIE-JOLIOTsche Entdeckung über die Entstehung des Radio-N aus B bei Beschießung mit α-Teilchen versuchen Vff., dieses neue radioakt. Element durch Beschießung von C mit Protonen u. Deutonen hoher Geschwindigkeit zu erhalten. Mit Ausnahme von Ne u. S werden alle Elemente von Li bis Cl u. auch Ca mit Deutonen u. Protonen beschossen. Mit Ausnahme von C wird keine Radioaktivität beobachtet, die durch Beschießung mit Protonen von $1{,}5 \cdot 10^6$ V angeregt worden ist. Dagegen zeigte jede Substanz γ-Strahlen sowie ionisierende Teilchen von angenäherter Elektronenmasse für eine kurze Zeit nach der Beschießung mit Deutonen von $3 \cdot 10^6$ Volt. Nach den CURIE-JOLIOTschen Verss. werden diese Teilchen als Positronen gedeutet. Anschließend werden die vorläufigen Ergebnisse für die Halbwertszeiten einiger Verbb. der neuen Radioelemente mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] **45**. 428—29. 15/3. 1934. Berkeley, California, University of California.) G. SCHMIDT.

O. R. Frisch, *Die induzierte Radioaktivität des Natriums und Phosphors.* Im Anschluß an die Entdeckung der induzierten Radioaktivität wurden vom Vf. mehrere Elemente mit einer Vers.-Anordnung untersucht, die sich besonders zur Best. von Aktivitäten mit sehr kurzer Lebensdauer eignet. Die zu untersuchende Substanz konnte nämlich innerhalb $^1/_2$ Sek. von einer Strahlenquelle, die aus etwa 1 Millicurie ThB + C bestand, vor einen GEIGER-MÜLLER-Zähler gebracht werden. Na u. P wurden nach α-Teilchenbeschießung akt. Untersucht wurden zuerst die Verbb. NaCl, NaF u. $Na_2C_2O_4$. Die Halbwertszeit der induzierten Radioaktivität betrug etwa 7 ± 1 Sek. Die Halbwertszeit im Falle der P-Bestrahlung mit α-Teilchen belief sich auf etwa 40 ± 5 Min. Die Anfangsaktivität des P war etwa $^1/_6$ der des Al. Die Anfangsaktivität von reinem Na wurde unter den gleichen Bedingungen zu $^1/_2$ der des Al

geschätzt. Durch Ablenkungsverss. im Magnetfeld wurde festgestellt, daß Na u. P hauptsächlich positive Elektronen emittieren. Im Falle des P können die negativen Teilchen nicht mehr als $^1/_3$ der positiven Teilchen betragen. Die Energie der aus den bestrahlten Substanzen emittierten Strahlungen wurde durch Absorptionsmessungen mit Cu-Folien bestimmt. Für die Elemente Na, Al u. P kann die Reichweite dieser Teilchen zu etwa 0,8 g pro qcm Cu extrapoliert werden, was einer Energie von $1,8 \cdot 10^6$ eV entspricht. Die Kernrkk., die zu der Erzeugung dieser neuen akt. Elemente führen, sind wahrscheinlich der Bldg. von Radio P durch Beschießung von Al analog. Die Rk. verläuft demnach wie folgt: $Al_{13}^{27} + \alpha = P_{15}^{30} +$ Neutron; $P_{15}^{30} = Si_{14}^{30} +$ Positron. Die entsprechenden Rkk. für Na u. P lauten $Na_{11}^{23} + \alpha = Al_{13}^{26} +$ Neutron u. $P_{15}^{31} + \alpha = Cl_{17}^{34} +$ Neutron. Durch Extrapolation der Reihe der ungeraden Elemente P_{15}^{31}, Al_{13}^{27}, Na_{11}^{23}, die alle die induzierte Radioaktivität zeigen, wird man zu der Annahme geführt, daß F_9^{19} ebenfalls induzierte Radioaktivität zeigt. Andererseits liefert die Extrapolation der Halbwertszeiten eine sehr kurze, kaum feststellbare Lebensdauer für die F-Aktivität. Verss. mit CaF haben den Nachweis einer Aktivität nicht erbracht. (Nature, London **133**. 721—22. 12/5. 1934. London.) G. Schmidt.

Lotte Posener geb. **Neumann**, *Eine Erweiterung der dynamischen Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen.* Ausführliche Mitt. über die C. **1933**. II. 1837 referierte Unters. (Ann. Physik [5] **19**. 849—77. 1934. Berlin-Grunewald.) Skaliks.

H. Seemann, *Versuche zum Nachweis der Doppelbrechung der Röntgenstrahlen.* Nach der neuen Form der dynam. Theorie der Röntgeninterferenzen (vgl. Posener, vorst. Ref.) sollte man alle opt. Eigg. ein- u. zweiachsiger Krystalle auch mit Röntgenstrahlen auffinden können, wenn die Atomanisotropie genügend ausgeprägt ist. In vorliegender Arbeit wird über Verss. zum Nachweis der Doppelbrechung berichtet. Es gibt in der Hauptsache 2 Möglichkeiten, die beide versucht wurden: 1. Direkter Nachweis mit Dispersionsprisma aus opt. einachsigem oder zweiachsigem Krystall bei fast streifendem Eintritt in einer möglichst senkrecht zu der opt. Achse gelegenen Richtung. 2. Prüfung der bei der Raumgitterinterferenz als Nebenerscheinung auftretenden Ein- u. Austrittsbrechung auf Richtungsempfindlichkeit gegenüber den Achsen, wie bei Posener, l. c., angegeben. Die bisher gewonnenen Aufnahmen der Brechung an natürlichen Spaltflächen bzw. Spaltkanten von *Kalkspat* ermöglichen aus verschiedenen Gründen, die genauer diskutiert werden, noch keine endgültige Entscheidung. Mit einiger Sicherheit läßt sich aber sagen, daß die Winkelabweichung des ordentlichen u. außerordentlichen Röntgenstrahls im Verhältnis zum Brechungswinkel (relative *o*—*e*-Divergenz) bei Kalkspat, falls sie überhaupt vorhanden ist, kleiner sein muß als die relative *o*—*e*-Abweichung im sichtbaren Wellenlängengebiet bei der Mehrzahl der Krystalle. (Physik. Z. **35**. 329—36. 15/4. 1934.) Skaliks.

P. C. Mukherjee, *Streuung von Röntgenstrahlen durch Kohlenstoff.* Die Streuung von Cu-Strahlung an C (Ruß) aus Bzl. u. Campher, an Tierkohle, Koks u. Gaskohle wurde photograph. untersucht. Lage u. Breite der Beugungsringe sind bei allen untersuchten C-Arten ident.; die Intensität der beiden bekannten Ringe bei 24° 40′ u. 42° 39′ steigt in der angegebenen Reihenfolge der Stoffe. Ferner wurde die zentrale Streuung (die sich bis 8—13° erstreckt) untersucht. Es zeigte sich, daß sie durch Erhitzen der Kohlenstoffe auf 600° an Intensität u. Ausdehnung vermindert wird. Vf. führt das darauf zurück, daß die winzigen Krystalle, die zur Entstehung der zentralen Streuung Anlaß geben, wachsen u. sich zu regelmäßigen größeren Gruppen zusammenschließen. (Z. Physik **88**. 247—50. 19/3. 1934. Kalkutta.) Skaliks.

E. C:son Ingelstam und **B. B. Ray**, *Messungen der K-Absorptionsgrenzen der Elemente 37 Rb bis 50 Sn.* Die *K*-Absorptionsspektren der Elemente *Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd* u. *Sn* wurden mit dem von Carlsson (C. **1933**. II. 1837) beschriebenen Fokussierungsspektrographen mit gebogenem Krystall aufgenommen u. photometriert. Als Absorber dienten die Metalle, nur bei den 3 niedrigsten Elementen Verbb.: Rb_2SO_4, SrO u. Y_2O_3. Bei den vorliegenden Messungen handelt es sich um Neubestst. der *K*-Absorptionsgrenzen relativ zu präzisionsbestimmten *K*-Linien als Bezugslinien. Hierbei zeigte sich, daß die früher bestimmten Wellenlängen der $K\beta_2$-Linien von *Y, Cd* u. *In* nicht ganz genau sind. — Im Anschluß an die Absorptionsmessungen wurde das Emissionsspektrum von *Ru* aufgenommen, in dem Quadrupol- u. a. schwache *K*-Linien gemessen wurden, die bisher noch nicht bekannt waren. (Z. Physik **88**. 218—25. 19/3. 1934. Upsala, Physik. Inst. d. Univ.) Skaliks.

Otto Stelling, *Untersuchungen über die K-Röntgenabsorptionsspektren von stereoisomeren Verbindungen.* II. XIV. *Über den Zusammenhang zwischen chemischer Kon-*

stitution und K-Röntgenabsorptionsspektren. (I. vgl. C. **1934**. I. 1772; XIII. vgl. C. **1934**. I. 3313.) Die *K*-Röntgenabsorptionsspektren von folgenden Verbb. wurden aufgenommen: *Monochloressigsäure, monochloressigsaures Na, Monochloracetamid, dichloressigsaures K, trichloressigsaures Guanidin, Chloralhydrat, α- u. β-Chlorcrotonsäure, α- u. β-Chlorisocrotonsäure, α,β-Dichlorcrotonsäure, α,β-Dichlorisocrotonsäure, α-Chlorzimtsäure* (niedrig- u. hochschm. Form), *β-Chlorzimtsäure* (niedrig- u. hochschm. Form), *α,β-Dichlorzimtsäure* (niedrig- u. hochschm. Form), *Monochlormaleinsäure, Monochlorfumarsäure, Dichlormaleinsäure, Mucochlorsäure, α,β-Dichlorstilben* (niedrig- u. hochschm. Form), *o-, m-* u. *p-Chlorbenzoesäure* u. die entsprechenden *K-Salze, p-chlorbenzoesaures Ag, o-* u. *p-Chlornitrobenzol,* (—)-*Monochlorbernsteinsäure,* (—)- u. *rac.-Chlorsuccinamidsäure, meso-, rac.-, d-* u. *l-Dichlorbernsteinsäure, Stilbendichlorid* (α- u. β-Form), *α,β-Dichlorbuttersäure* (niedrig- u. hochschm. Form), *α,β-Dichlor-β-phenylpropionsäure, Chloräpfelsäure I* u. *II, 1: 4-Bis-(α-chlorbenzyl)-benzol, iso-1: 4-(α-Chlorbenzyl)-benzol.* — Die wichtigsten Ergebnisse sind folgende: Das Absorptionsspektrum ist von demselben Typus wie von anorgan. Cl-Verbb. mit nichtionogen gebundenem Cl (vgl. I., l. c.). Die kurzwellige Kante verschiebt sich gegen kürzere Wellen, wenn Cl-Atome an demselben C-Atom gehäuft werden, oder wenn in ungesätt. Verbb. die zum Cl cis-ständige Gruppe COOH oder Cl ist. Die Natur der trans-Gruppe scheint von geringerer Bedeutung zu sein. CH_3 in cis-Stellung bewirkt im Verhältnis zu H oder C_6H_5 eine sehr kleine Verschiebung gegen längere Wellen hin. Ortsisomere Benzolderivv. (Chlorbenzoesäuren, Chlornitrobenzol) geben ähnliche Verschiebungen. Diastereomere dichlor- oder chloroxysubstituierte Verbb. geben für meso- u. rac. Form verschiedene kurzwellige Kanten. Die Konstellation der Dichlorbernsteinsäuren, der Stilbendichloride u. der Chloräpfelsäuren wird näher diskutiert. — Die langwellige Kante ist für alle gesätt. Verbb. konstant, jedoch verschieden von der entsprechenden Kante von Cl, das an —C=C— gebunden ist. Die kernsubstituierten Benzolverbb. geben dieselbe Kante wie die Äthylenverbb. (Z. physik. Chem. Abt. B. **24**. 407—28. März 1934. Lund, Chem. Inst. d. Univ.) Skaliks.

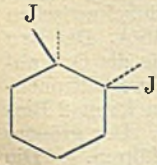
W. H. Zachariasen und **R. C. L. Mooney**, *Die Atomanordnung in Ammonium- und Caesiumpersulfat* $(NH_4)_2S_2O_8$ *und* $Cs_2S_2O_8$ *und die Struktur der Persulfatgruppe.* Die beiden isomorphen monoklin. prismat. Verbb. wurden mit Hilfe von Laue- u. Schwenkaufnahmen untersucht. Elementarkörper von $Cs_2S_2O_8$: $a = 8{,}13$, $b = 8{,}33$, $c = 6{,}46$ Å; $\beta = 95^0\,19'$; $(NH_4)_2S_2O_8$: $a = 7{,}83$, $b = 8{,}04$, $c = 6{,}13$ Å; $\beta = 95^0\,9'$. Der Elementarkörper enthält in beiden Fällen 2 Moll. Berechnete D. 3,47 bzw. 1,96; für das NH_4-Salz direkt bestimmt: 1,982. Raumgruppe $P\,2_1/n\,(C_{2h}^5)$. Alle Atome in allgemeinster Lage: $\pm\,(x\,y\,z)$, $\pm\,(x + {}^1/_2,\ {}^1/_2 - y,\ z + {}^1/_2)$. Die 18 Parameterwerte wurden genau bestimmt, wobei in der Weise vorgegangen wurde, daß zunächst aus Schwenkaufnahmen des Cs-Salzes die Cs-Parameter ermittelt wurden, hierauf aus Laue-Aufnahmen des NH_4-Salzes die *S*-Lagen, u. schließlich aus Schwenkaufnahmen des NH_4-Salzes die *O*-Positionen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **88**. 63—81. Mai 1934. Chicago, Univ., Ryerson Physic. Lab.) Skaliks.

W. H. Zachariasen, *Bemerkung zur Struktur der Trithionatgruppe* $(S_3O_6)^{-2}$. Es wurde eine vollständige Strukturbest. von $K_2S_3O_6$ durchgeführt. Der Elementarkörper ist rhomb. u. enthält 4 Moll. $a = 9{,}77 \pm 0{,}04$, $b = 13{,}63 \pm 0{,}04$, $c = 5{,}76 \pm 0{,}02$ Å. Raumgruppe $P\,n\,a\,m\,(V_h^{16})$. Die Werte der 20 Parameter sind $(2\pi\,x,\ 2\pi\,y,\ 2\pi\,z)$ für K_I: 47, 32, 90°; K_{II}: 65,—85, 90°; S_I: 12, 115, 90°; S_{II}: 30, 170, 90°; S_{III}: 110, 170, 90°; O_I: — 45, 110, 90°; O_{III}: 125, 210, 90°; O'_I: 30, 100, 15°; O'_{III}: 130, 150, 15°. Die von chem. Erwägungen unabhängige Strukturbest. ergab Zusammengehörigkeit von 3 S- u. 6 O-Atomen in Übereinstimmung mit den chem. Erfahrungen. Von zweien der 3 S-Atome gehen je 4 Bindungen aus, je 3 davon zu O-Atomen u. je eine zum 3. S-Atom hin. Die 4 genannten Bindungen sind nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet. Das 3. S-Atom ist nur an die beiden andern S-Atome gebunden, der Winkel zwischen diesen Bindungen beträgt 103°. Entfernung S—O = 1,50 Å, S—S = 2,15 Å. Der Bau des Radikals läßt sich befriedigend erklären, wenn man alle Sauerstoffe als O^{-1} annimmt, 2 der S als S^{+2} u. 1 S als neutrales Atom. Die S^{+2}-Ionen bilden Elektronenpaarbindungen nach den Ecken eines Tetraeders, das neutrale S-Atom kann 2 Bindungen entwickeln, die sich rechtwinklig zueinander zu stellen suchen. Der größere Winkel von 103° ist auf die Abstoßung zwischen den S u. O zurückzuführen. — Die Bindungsverhältnisse in anderen S—O-Radikalen werden diskutiert. (J. chem. Physics **2**. 109—11. März 1934. Chicago, Univ.) Skaliks.

J. A. A. Ketelaar, *Die Krystallstruktur des Nickelbromids und -jodids.* Die Verbb. wurden aus Lsgg. von Ni-Hydroxyd oder -Carbonat in wss. HBr bzw. HJ durch Eindampfen auf dem Wasserbad hergestellt u. nach Umkrystallisieren aus A. bzw. Sublimation röntgenograph. untersucht (Pulvermethode). — Sublimiertes $NiBr_2$ u. NiJ_2 haben die Struktur des $CdCl_2$-Typus mit folgendem Elementarkörper: $NiBr_2$. Hexagonal: $a = 3{,}71_5 \pm 0{,}01$, $c = 18{,}30 \pm 0{,}04$ Å. Rhomboedr.: $a = 6{,}46^5 \pm 0{,}02$ Å; $\alpha = 16^0\,40'$. Parameter: $u = 0{,}255 \pm 0{,}003$. Berechnete D. 5,25. NiJ_2. Hexagonal: $a = 3{,}89^6 \pm 0{,}01$, $c = 19{,}63 \pm 0{,}04$ Å. Rhomboedr.: $a = 6{,}92 \pm 0{,}02$ Å; $\alpha = 16^0\,40'$. Parameter: $u = 0{,}250 \pm 0{,}05$. Berechnete D. 6,36. Der hexagonale Elementarkörper beider Verbb. enthält 3 Moll. — Die Röntgenogramme des nicht sublimierten $NiBr_2$ weichen von denen des sublimierten Prod. beträchtlich ab. Es liegt hier eine Wechselstruktur vor, eine Schwankung zwischen dem $CdCl_2$- u. dem CdJ_2-Typus, wie sie von Bijvoet u. Nieuwenkamp (C. **1934**. I. 1159) bei $CdBr_2$ gefunden wurde. Diese Struktur läßt sich durch einen hexagonalen Elementarkörper beschreiben, der nur $^1/_3$ Mol. $NiBr_2$ enthält: $a = 2{,}11 \pm 0{,}005$, $c = 6{,}08 \pm 0{,}01$ Å. Parameter $u = 0{,}250 \pm 0{,}005$. D. 5,45. Wahrscheinlich liegt eine ideale Wechselstruktur vor, d. h. eine Zwillingsbldg. von Individuen sehr geringer Größe. Weshalb die Wechselstruktur die größere D. hat als die n. Struktur, u. weshalb NiJ_2 keine Wechselstruktur zeigt, ist zunächst unerklärt. Unerwartet ist auch der Unterschied der untersuchten Verbb. mit $CdCl_2$-Struktur gegenüber den analogen Co-Verbb. mit CdJ_2-Struktur. Eine mögliche Erklärung ist vielleicht in den verschiedenen Zahlen unkompensierter Elektronenspins der Ionen Ni^{2+} u. Co^{2+} zu suchen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **88**. 26—34. Mai 1934. Amsterdam, Lab. f. allg. u. anorgan. Chemie d. Univ.) Skaliks.

W. S. Gorsky, *Die Krystallstruktur von gelbem HgJ_2.* Gelbe Krystalle wurden aus Acetonlsg. auf Deckgläschen abgeschieden, mitsamt dem Deckgläschen in die Kamera gesetzt u. für die Herst. von Schwenkaufnahmen mit Cu-Strahlung bei Zimmertemp. verwendet. Die Struktur ist dieselbe wie bei $HgBr_2$: $a = 4{,}674 \pm 0{,}02$, $b = 7{,}32 \pm 0{,}02$, $c = 13{,}76 \pm 0{,}02$ Å. 4 Moll. im Elementarkörper. Das Gitter ist einseitig flächenzentriert (in der Fläche $a\,b$), Raumgruppe C_{2v}^{12}. Die Atomkoordinaten werden angegeben. Jedes Hg-Atom hat 6 benachbarte J-Atome, von denen 2 sich im Abstand 2,62, die anderen im Abstand 3,46 Å befinden. Es wurde gefunden, daß bei mittleren u. großen Winkeln das Hg im Vergleich zu J weniger stark streut, als die Theorie erwarten läßt. Der Effekt wird so gedeutet, daß das Hg-Atom nur an seine 2 nächsten J-Nachbarn fest gebunden ist, an die übrigen 4 dagegen nur sehr lose, so daß die therm. Schwingungen von Hg anomal große Werte annehmen können. (Physik. Z. Sowjetunion **5**. 367—68. 1934. Charkow, Ukrain. Physikal.-Techn. Inst.) Skal.

S. B. Hendricks, Louis R. Maxwell, V. L. Mosley und **M. E. Jefferson**, *Röntgen- und Elektronenbeugung an Jod und Dijodbenzolen.* Es wurden Röntgenunterss. an Krystallen u. Elektronenbeugungsaufnahmen von Dämpfen durchgeführt. Für die *Elektronenbeugungsaufnahmen* diente ein etwas abgeänderter App. nach Wierl (C. **1931**. I. 2968). Zur Prüfung des App. wurde zunächst eine Aufnahme mit CCl_4 gemacht, die mit früheren Ergebnissen anderer Beobachter in guter Übereinstimmung ist u. der theoret. Intensitätskurve besser entspricht als die früheren Aufnahmen. Der Cl—Cl-Abstand berechnet sich zu 2,98 Å. — *Jod.* Die photometr. Auswertung der Diagramme führt auf einen Abstand J—J = 2,64 u. 2,65 Å, der in Übereinstimmung ist mit den bandenspektroskop. Daten u. dem bekannten Gitteraufbau. — *1,4-Dijodbenzol.* Wahrscheinlichste Entfernung J—C = 2,00 Å, entspricht J—J = 6,85 ± 0,10 Å. — *1,3-Dijodbenzol.* J—C = 2,03 Å; J—J = 5,97 ± 0,10 Å. — *1,2-Dijodbenzol.* Bei dieser Verb. war es im Gegensatz zu den beiden anderen nicht möglich, die Beugungsringe mit der Annahme symm. zum Bzl.-Ring liegender C—J-Bindungen zu erklären. Wenn angenommen wird, daß die beiden C—J-Bindungen um je etwa 10° aus ihrer symm. Lage gedreht sind (vgl. nebenst. Figur), dann wird bessere Übereinstimmung von Experiment u. Theorie erhalten. In diesem Modell ist J—C = 2,00 Å u. J—J = 4,00 Å. — *Röntgenunterss.* Weiszenberg-, Drehkrystall- u. Schwenkaufnahmen wurden hergestellt. *1,4-Dijodbenzol.* Rhomb. Krystalle aus absol. A. $a = 17{,}00_4$, $b = 7{,}38_1$, $c = 6{,}21_0$ Å. 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe $P\,c\,a\,b$ (V_h^{16}). Jedes Mol. hat wenigstens ein Symmetriezentrum. Mol.-Zentren in 0 0 0, $^1/_2\,^1/_2$ 0, 0 $^1/_2\,^1/_2$, $^1/_2$ 0 $^1/_2$, $^1/_2\,^1/_2\,^1/_2$, 0 0 $^1/_2$, $^1/_2$ 0 0, 0 $^1/_2$ 0. Die Parameter der J-Atome wurden bestimmt u. führen



zu einem Abstand J—J = 6,85 Å, in Übereinstimmung mit der Elektronenbeugungsaufnahme. — *1,3-Dijodbenzol.* Durch Sublimation gewonnene rhomb. Krystalle mit positivem piezoelektr. Effekt. $a = 17,20$, $b = 7,08$, $c = 6,21$ Å. 4 Moll. im Elementarkörper. Als wahrscheinlichste Raumgruppe wird Cmc angesehen; die daraus abgeleitete Struktur erklärt befriedigend die beobachteten Intensitäten. Die hohe negative Doppelbrechung spricht dafür, daß die Bzl.-Ringe annähernd, aber nicht exakt parallel (010) sind. Abstand J—J = 5,92 Å. — *1,2-Dijodbenzol.* Monokline Krystalle aus Lsg. in absol. A. $a = 8,29$, $b = 12,23$, $c = 7,91$ Å; $\gamma = 93^0\,56'$ (GOLDSCHMIDT) bzw. $93^0\,8'$ (WEISZENBERG-Aufnahme). 4 Moll. im Elementarkörper. Raumgruppe wahrscheinlich $P\,2_1/m$ oder $P\,2/m$. Opt. positiv, die Ebenen der Bzl.-Ringe sind also nicht annähernd parallel. Eine genauere Strukturbest. wurde nicht durchgeführt. — Der Vergleich der Ergebnisse mit Röntgen- u. mit Elektronenstrahlen zeigt, daß die Atomanordnungen von 1,3- u. 1,4-Dijodbenzol bei der Verdampfung der Festkörper erhalten bleiben. Die Deformation der Valenzrichtungen bei 1,2-Dijodbenzol ist vielleicht der 1. klare physikal. Nachweis für die Erscheinung der „*ster. Hinderung*". Die Deformation erfolgt wahrscheinlich in der Ebene des Bzl.-Ringes, doch ließ sich dies nicht nachweisen. (J. chem. Physics **1.** 549—65. 1933. Washington, D. C., Bureau of Chem. and Soils.) SKALIKS.

K. S. Krishnan und **S. Banerjee**, *Molekülanordnung im Krystall von p-Diphenylbenzol.* In einer vorhergehenden Arbeit (C. **1933.** I. 1909) haben Vff. untersucht, wie man aus den Beziehungen zwischen den diamagnet. Hauptsusceptibilitäten eines organ. Krystalls u. denen der Moll. die Orientierung der Moll. im Krystall bestimmen kann. Dieses Verf. wird jetzt auf *p-Diphenylbenzol* angewandt, dessen Struktur von PICKETT (C. **1933.** II. 3536) röntgenograph. ermittelt worden ist. Die 3 Hauptsusceptibilitäten des Mol. liegen 1. in Richtung der Verb.-Linie der Zentren der 3 Bzl.-Ringe, 2. in Richtung der Senkrechten auf dieser Verb.-Linie u. 3. in Richtung der Normalen auf der Ebene der Bzl.-Ringe. Diese 3 Susceptibilitäten können aus bekannten Werten für Bzl. bzw. Diphenyl berechnet werden: $K_1 = K_2 = -91$, $K_3 = -254$ (10^{-6} elmE./Mol). Die Hauptsusceptibilitäten des Krystalls sind: $\chi_1 = -94$, $\chi_2 = -203$, $\chi_3 = -139$. $\chi_3 \sim b$, χ_1 in (010) liegt im spitzen Winkel β u. macht einen Winkel von 14,3° mit der c-Achse. Aus diesen Angaben kann die Orientierung der beiden Moll. im Elementarkörper in derselben Weise ermittelt werden wie beim Diphenyl (C. **1933.** I. 1909). Es ergibt sich, daß die χ_1-Richtung mit der Längserstreckung des Mol. übereinstimmt u. daß die Ebenen der beiden Moll. um + 56,6 bzw. — 56,6° gegen (010) geneigt sind. Die magnet. Unters. bestätigt also die röntgenograph. Resultate. (Nature, London **132.** 968—69. 23/12. 1933. Kalkutta.) SKALIKS.

B. E. Warren, *Röntgenbeugung in Flüssigkeiten mit langen Kettenmolekülen.* Die Röntgenbeugung in Fll. mit langen Kettenmoll. wird nach der Methode von ZERNIKE u. PRINS (C. **1927.** I. 2709) berechnet u. im Zusammenhang mit den in der Literatur vorliegenden Messungsergebnissen diskutiert. Die langen zylindr. Moll. sind in der Fl. vollständig regellos angeordnet, bis auf eine ungefähre Parallelrichtung der nächsten Nachbarn eines Mol. infolge der relativ dichten Packung. Das Hauptmaximum der Interferenzintensität entspricht einem etwa 8% größeren Abstand als dem der seitlichen Entfernung zwischen den Ketten. Das innere Maximum, das bei Alkoholen u. Fettsäuren beobachtet wird, mißt den Abstand zwischen der schweren Endgruppe u. der Stelle mit relativem Materiedefizit am anderen Ende der Kette. Für verhältnismäßig lange Ketten wird dieser Abstand gleich der Kettenlänge. (Physic. Rev. [2] **44.** 969—73. 15/12. 1933. Mass. Inst. of Technol., Eastman Lab. of Physics.) SKALIKS.

H. Braune und **S. Knoke**, *Die Kernabstände der Quecksilberhalogenide* (HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$). (Vgl. C. **1933.** II. 1473.) Es werden Bestst. der Trägheitsmomente nach der Methode der Elektronenbeugung mitgeteilt. Apparatur im wesentlichen dieselbe wie C. **1933.** II. 2233, aber mit Heizkammer. Die Kernabstände der nach dem RAMAN-Effekt u. nach Dipolmessungen als gestreckt anzusehenden Moll. sind: HgJ_2 2,55 Å, $HgBr_2$ 2,38 Å, $HgCl_2$ 2,28 Å. Diese Werte (l) stimmen mit den gaskinet. Radien nahezu überein, sind aber kleiner als die Summen (l_{Pauling}) der PAULINGschen Ionenradien: l/l_{Pauling} im Mittel = 0,780. Ein Vergleich mit Tetrachloriden der 4. Gruppe u. Hexafluoriden der 6. Gruppe zeigt, daß der Quotient im wesentlichen vom Typus der Verb. abzuhängen scheint, er ist um so kleiner, je geringer die Koordinationszahl des Zentralatoms ist. — Mit Hilfe der Trägheitsmomente u. der bekannten Dissoziationsgleichgewichte (C. **1931.** I. 2157) wird die noch unbekannte Frequenz der Knick-

schwingung berechnet. (Z. physik. Chem. Abt. B. **23**. 163—70. Okt. 1933. Hannover, Inst. f. physikal. Chemie d. Techn. Hochsch.) Skaliks.

R. M. Zabel, *Streuung von Molekularstrahlen in Gasen.* Die Streuung eines Bündels von H_2-Molekülen u. He-Atomen in Hg-Dampf ist im Gebiet von 5—70° in bezug auf die Richtung des einfallenden Strahlenbündels untersucht worden. Die erhaltenen Ergebnisse für He lassen sich auf der quantentheoret. Grundlage der Streuung starrer Kugeln erklären. Eine einfache Annäherung der Massey-Mohrschen Theorie, die eine große Streuung bei kleinen Winkeln u. klass. Streuung bei großen Winkeln erfordert, ist ausreichend, um die erhaltenen Ergebnisse vorher zu bestimmen. Die Streuung der H_2-Moleküle zeigte keine Abweichung von den Ergebnissen, die von der gleichen Theorie gefordert werden. In beiden Fällen also bei H_2 u. He müssen die Stoßradien mehrfach größer angenommen werden, als die Werte der kinet. Theorie, um eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Kurven zu erhalten. (Physic. Rev. [2] **45**. 287—88. 15/2. 1934. Massachusetts Inst. of Technology.) G. Schmidt.

Antonio Carrelli, *Über die Verbreiterung der Spektrallinien als Wirkung der Dichtezunahme.* Bei Eigendruckverbreiterung der Linien ist als Ursache die Bldg. von Quasimoll. möglich, deren Charakteristikum ist, daß die Bewegung der Kerne nicht gequantelt ist. Die Emission ist daher nicht auf eine scharf definierte Frequenz beschränkt. Diese Quasimoll. unterscheiden sich von den quasigequantelten, die sich bei Superposition der Polarisationskräfte der Atome mit den Austauschkräften ergeben. Vf. nimmt an, daß bei der Annäherung zweier Atome (Bldg. eines Quasimol.) das ursprünglich $\nu_{21} = (W_2 - W_1)/h = T_2 - T_1$ emittierende Atom (W_1 u. W_2: Energien eines Atoms in 2 verschiedenen stationären Zuständen) nun $\nu = T_2 - T_1 + (E_2 - E_1)/h$ emittiert (E_1 u. E_2 zu den Zuständen 1 u. 2 gehörige kinet. Energien des Atoms). Die Bldg. des Quasimol. bedeutet gleichzeitige Änderung der Anregungsenergie W u. der kinetischen E. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission von ν kann man mittels der Franck-Condon-Kurven bestimmen. Die Intensitätsverteilung wird unter Zugrundelegung drei verschiedener Potentialansätze diskutiert. — Die Emissionsspektren von Na u. K werden bei großem Eigendruck untersucht. Im Falle der Emission der Linien $D_1 D_2$ sind die gestörten Zustände 1 S u. 2 P, die störenden zum größten Teil 1 S u. in geringerer Zahl die höheren 2 P, 3 P, . . ., 2 S, 3 S, . . ., 3 D, 4 D. Die Verbreiterung nimmt mit der Ordnungszahl der Linie rasch zu. Die Kontinua der $D_1 D_2$ rühren von dem Übergang der Na-Quasimoll. $2P + 1S \longrightarrow 1S + 1S$; $2P + 2P \longrightarrow 1S + 2P$; $2P + 2S \longrightarrow 1S + 2S$ . . . her. Die quasisymm. Linienverbreiterung deutet darauf hin, daß entweder die Abschattierung der Banden verschieden ist oder daß die Störung sich verzweigt. Beim K sind die Linien der S-Serie weniger verbreitert als die der D-Serie. Hier tritt reine Rotverschiebung auf. Diese Unsymmetrie wird jedoch mit zunehmender Dampfdichte kleiner. Entweder wächst hier mit zunehmender Dampfdichte die Anzahl der angeregten Atome u. also die Zahl der Quasimoll. oder der Unterschied der Potentialkurven kommt mit abnehmendem Minimalabstand der Atome reiner zum Ausdruck. (Rend. Accad. Sci. fisich. mat., Napoli [4] **3** (72). 39—54. 101—09. 1933.) Schnurmann.

Guido Ludwig, *Einfluß der Polarisation des inneren Elektrons im Felde des äußeren auf die Terme des Spektrums eines Zwei-Elektronensystems (insbesondere He).* Bethe (Handbuch d. Physik **14** [1933]. 339) Berechnungen des Starkeffektes des inneren Elektrons im Felde des ruhend gedachten äußeren Elektrons werden kurz wiederholt u. weitergeführt. Vf. berechnet die einzelnen Glieder der Rydberg-Korrektur für die Terme 2 P u. 3 D. Es zeigt sich, daß die Annahme, das äußere Elektron sei relativ zum inneren in Ruhe, für den 2 P-Term nicht mehr mit hinreichender Näherung berechtigt ist. Die konsequente Verfolgung des Polarisationsansatzes von Heisenberg u. Bethe scheint hiernach zwar für die Terme mit hoher Azimutalquantenzahl rasch zum Ziele zu führen, dagegen für die 2 P-Terme noch ziemlich unzuverlässig zu sein. (Helv. physica Acta **7**. 273—84. 1934.) Zeise.

James Curry und **Gerhard Herzberg**, *Über die ultravioletten Absorptionsbanden des Sauerstoffs (Schumann-Runge-Banden).* Die ultravioletten Schumann-Absorptionsbanden des O_2 werden mit großer Dispersion ausgemessen. Die Analyse ergibt eine Verbesserung der Konstanten des Grundzustandes $^3\Sigma_g^-$: $B_0'' = 1{,}4377$ cm^{-1}, $D'' = 14{,}88 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1}, $D_\alpha'' = 0{,}0158$ cm^{-1} u. des angeregten Zustandes $^3\Sigma_u^-$: $B_1' = 0{,}758$ cm^{-1}, $D' = 4{,}38 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1}, während der von Lochte-Holtgreven u. Dieke (C. **1930**. I. 588) angegebene Wert $B_0' = 0{,}813$ cm^{-1} stark herausfällt. Als Nullinienformel

ergibt sich aus den Daten der Vff. u. denen von LOCHTE-HOLTGREVEN u. DIEKE sowie MECKE u. BAUMANN $\nu = 49\,357{,}55 + (698{,}86 \cdot v' - 10{,}708 \cdot v'^2 - 0{,}194 \cdot v'^3) - (1568{,}33 \cdot v'' - 11{,}993 \cdot v''^2 + 0{,}0517 \cdot v''^3 - 0{,}00\,143 \cdot v''^4)$, die von der bisherigen Formel merklich abweicht, aber viel bessere Übereinstimmung mit den Messungen gibt. Der Verlauf der Schwingungsquanten des Grundzustandes ist keineswegs linear, wie bisher angenommen wurde. Dies erklärt die Abweichung des durch lineare Extrapolation gefundenen u. viel zu hohen Wertes der Dissoziationsenergie (6,65 V) von dem wahren Werte 5,09 V, der auf anderem Wege ermittelt worden ist. (Ann. Physik [5] **19**. 800 bis 808. 1934. Darmstadt, Techn. Hochsch., Phys. Inst.) ZEISE.

W. N. Kondratjew und **D. I. Jeropkin**, *Die atmosphärische Wasserdampfbande 6324 Å im Sonnenspektrum.* Aus bei niedrigem Sonnenstand (1°) aufgenommenen Spektrogrammen im Bereich der Bande 6324 Å konnten 69 Linien als W.-Dampflinien identifiziert werden. Außerdem wurden 3 Linien als neue Sauerstofflinien (Bande α) ermittelt. Die für den Schwingungszustand (3, 1, 1) der H_2O-Mol. ermittelten Konstanten sind in einer Tabelle angeführt. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] [N. S.] **1**. 170—75. 1/2. 1934. Leningrad, Akad. d. Wissenschaften.) KLEVER.

G. B. Collins und **W. C. Price**, *Absorption von Sauerstoff im äußersten Ultraviolett.* Die zuerst von HOPFIELD beobachteten O_2-Absorptionsbanden unter 1000 Å werden mit einem 2 m-Konkavgitter aufgenommen. Sie sind ziemlich sicher dem n. O_2 zuzuordnen, nicht dem O_2^+ oder O_3. Auch bei etwas längeren u. kürzeren Wellen werden zahlreiche neue Banden gefunden. Näheres soll später mitgeteilt werden. (Physic. Rev. [2] **45**. 561. Bull. Amer. physic. Soc. **9**. 11. 15/4. 1934. JOHNS HOPKINS Univ.) ZEISE.

G. Hettner, *Die Kernschwingungsbande des festen und flüssigen Chlorwasserstoffs zwischen 20° absolut und 160° absolut.* Die früher vom Vf. (C. **1933**. I. 1579) bei 3,7 μ aufgefundene Doppelbande des festen HCl wird in einem erweiterten Temp.-Bereich untersucht. Für die Fl. u. für die β-Form des festen Zustandes ergibt sich hier eine einfache Bande, während die Doppelbande der α-Form des festen Zustandes in einem weiten Temp.-Bereich entspricht. Der Übergang der schon früher bei 20° absol. gemessenen unsymm. Bande in jene Doppelbande wird bei 38° absol. gefunden. Die DE. ergibt sich für die α-Form zu 4,7 u. für die β-Form zu 14,6. (Z. Physik **89**. 234—43. 24/5. 1934. Berlin, Univ., Phys. Inst.) ZEISE.

B. Edlén, *Wellenlängen und Termsysteme zu den Fluorspektren F VIII und F VI.* Das Vakuumfunkenspektrum von Fluor wird vermessen; die höher ionisierten Atomspektren werden analysiert. Das Ionisationspotential für F VI ergibt sich zu 156,369 V u. dasjenige für F VII zu 184,261 Volt. (Z. Physik **89**. 179—82. 24/5. 1934. Upsala, Univ., Phys. Inst.) ZEISE.

F. W. Brown und **J. H. Bartlett jr.**, *Hyperfeinstruktur von Fluor.* Im wesentlichen inhaltsgleich mit der früher (C. **1934**. I. 3024) ref. Arbeit. (Physic. Rev. [2] **45**. 527—37. 15/4. 1934. Illinois, Univ., Dep. of Phys.) ZEISE.

Dana T. Warren, *Ultraviolette Absorption von Jod.* Auf 3 Wegen läßt sich zeigen, daß die von PRINGSHEIM u. ROSEN, KIMURA u. MIYANISHI sowie SPONER u. WATSON entdeckten Absorptionsbanden des J_2 zwischen 1765 u. 2840 Å (nach JEVONS *C* u. *C'*) alle zu demselben System gehören. Ferner werden zahlreiche neue Banden gefunden; jedoch ist deren Schwingungsanalyse noch nicht mit hinreichender Genauigkeit möglich. (Physic. Rev. [2] **45**. 561. Bull. Amer. physic. Soc. **9**. 11—12. 15/4. 1934. Yale Univ.) ZEISE.

A. S. Rao, *Über den Kernspin des Arsens.* Die Hyperfeinstrukturen von ca. 20 wichtigen As II-Linien zwischen 6300 u. 4300 Å werden mit LUMMER-GEHRCKE-Platten u. Etalons untersucht. Für den Kernspin des As ergibt sich so der Betrag $i = 3/2$, im Einklang mit TOLANSKY (C. **1932**. II. 3196). Nur in wenigen Fällen kommt Vf. zu einer anderen Termzuordnung als TOLANSKY. Die *f*-Auswahlregel, Intervallregel u. Intensitätsregel werden hier im allgemeinen als gültig befunden. (Z. Physik **84**. 236—47. 1933. Waltair, Indien.) ZEISE.

Cl. Schaefer, **F. Matossi** und **K. Wirtz**, *Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silicaten.* Vff. teilen die Ergebnisse von Reflexionsmessungen im ultraroten Spektrum von Silicaten mit. 2 regelmäßig wiederkehrende Reflexionsbanden zwischen 8 u. 12 μ sowie 17 u. 20 μ lassen sich der Gruppe SiO_4 bzw. ihren Polymerisationen zuordnen. Eine Mittelbande zwischen 14 u. 18 μ, die bei einzelnen Silicaten auftritt, kann auf

andere Koordinationspolyeder (AlO_6, BeO_4) zurückgeführt werden. Die kurzwellige Bande zwischen 8 u. 12 μ wird mit zunehmender Verknüpfung der SiO_4-Tetraeder nach kürzeren Wellen verschoben. — Bei den Strukturen mit ringförmiger Verknüpfung (Quarz, Beryll u. Apophyllit) tritt eine neue Reflexionsstelle bei 12,5 μ auf, die möglicherweise einer aktivierten inakt. Eigenschwingung (Pulsation) zuzuschreiben ist. — Die Anordnung der 4 Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4, die auf Grund der Tetraederstruktur anzunehmen sind, wird unter Berücksichtigung der Ergebnisse von WEILER (C. **1933**. I. 3885) diskutiert. Außer der WEILERschen Anordnung ist noch eine zweite möglich, die nach den vorliegenden Erfahrungen bei XY_4-Tetraedern für die wahrscheinlichere gehalten wird. (Z. Physik **89**. 210—33. 24/5. 1934. Breslau, Univ., Phys. Inst.) ZEISE.

E. Amaldi und **E. Segrè**, *Wirkung des Druckes auf die höheren Terme der Alkalien.* (Vgl. C. **1934**. I. 1777.) Einige Verss. über die Verschiebung der höheren Terme der Absorptionsserien von Na u. K durch ein zugesetztes Fremdgas (H_2, N_2, He, Ar) werden mitgeteilt. Die Wrkg. ist der Konz. des Fremdgases proportional u. von der Größenordnung einiger Wellenzahlen für eine Konz. von $2{,}7 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}. Sie ist unabhängig von der Natur des absorbierenden Dampfes. Die Erklärung der Erscheinung ist in der Wrkg. der makroskop. Dielektrizitätskonstante des zugesetzten Gases zu suchen u. in der Störung des Potentials des absorbierenden Atoms durch die Fremdmoll. Der erste Effekt bewirkt nach FERMI eine Erniedrigung der hohen Terme gegenüber dem Grundterm um $\Delta_\varepsilon = 20\,[e^2(\varepsilon_0 - 1)\,n^{4/3}]/[8\pi\,h\,c\,N]$ cm^{-1} (ε_0 = DE. des Störgases bei 0° u. 760 mm Hg, n = Konz. des Störgases, $N = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}). Der Beitrag des zweiten Effekts zur Verschiebung der Seriengrenze ist nach FERMI

$$\Delta_\sigma = \pm\, h/4\pi^{3/2}\, m\, c \sqrt{\sigma}\, n = \pm\, 1{,}09 . 10^{-11} \sqrt{\sigma}\, n \text{ cm}^{-1}$$

(σ = Grenzstoßquerschnitt für die Geschwindigkeit 0 eines Elektrons gegen die Moll. des Störgases). Gültigkeitsbedingungen: sphär. Symmetrie der Störmoll.; Stoßdurchmesser u. Mol.-Durchmesser klein gegen den mittleren Abstand der Moll. Das Vorzeichen von Δ_σ ist unbestimmt, weil das Potential des Elektrons bzgl. des Störmol. nicht genau genug bekannt ist. Beobachtet wird $\Delta = \Delta_\varepsilon + \Delta_\sigma$. Sowohl für K als auch für Na ergab sich: $H_2 \longrightarrow 4{,}80$ cm^{-1}, v; $N_2 \longrightarrow 0{,}00$ cm^{-1}; He $\longrightarrow 5{,}15$ cm^{-1}, v; Ar = 11,60 cm^{-1}, r (v bzw. r bedeuten Violett- bzw. Rotverschiebung). Die Genauigkeit der Best. von Δ schätzen die Vff. auf etwa 15%. Die Übereinstimmung der zusammengehörigen Δ-Werte für Na u. K ist genauer. (Nuovo Cimento [N. S.] **11**. 145 bis 156. März 1934. Rom, Physikal. Inst. d. Univ.) SCHNURMANN.

Enrico Fermi, *Über die Druckverschiebung der höheren Linien der Spektralserien.* Theoret. Diskussion der Beobachtungen von AMALDI u. SEGRÈ (vgl. vorst. Ref.). Mit der Anregung eines Atoms u. der Überführung des Leuchtelektrons in eine entfernte Bahn kommen alle Atome des Störgases, die sich zwischen dieser Bahn u. dem Atomrumpf befinden, in ein elektr. Feld. Dieses Feld bewirkt eine Polarisierung der Fremdgasatome. Die dazu erforderliche Energie drückt sich in einer Termverschiebung aus. So ergibt sich Δ_ε (vgl. vorst. Ref.). Diese Betrachtung gilt nur für ein Fremdgas ohne permanente Dipole. Dazu kommt als zweiter u. im allgemeinen wichtigerer Effekt, daß die Störgasatome gegenüber dem Leuchtelektron wie Potentialmulden wirken, die sehr tief sind, jedoch klein gegen die DE BROGLIE-Wellenlänge des Elektrons. Für den Fall, daß das Fremdgas einatomig ist (kugelsymm. Potential), besteht eine einfache Beziehung zwischen der Verschiebung der Spektrallinien u. dem Stoßquerschnitt sehr langsamer Elektronen gegenüber den Fremdgasatomen. Diese Beziehung verifizieren die Beobachtungen von AMALDI u. SEGRÈ mit einatomigen Gasen. (Nuovo Cimento [N. S.] **11**. 157—66. März 1934.) SCHNURMANN.

E. Matuyama, *Schwingungszustände von Rb_2 und Cs_2.* Eine Analyse der Schwingungszustände von Rb_2 auf Grund des Bandenspektrums liefert folgende Konstanten (in cm^{-1}):

System	ν_e	ω_e''	$x_e''\,\omega_e''$	ω_e'	$x_e'\,\omega_e'$
rot	14666	57,8	0,14	47,3	0,15
blau	20930	57	0,1	38	0,3
violett . . .	22968	59	0,1	38	0,0

Außerdem wird ein System bei 8800 Å beobachtet. Dies soll durch den Übergang $^1\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^1\Sigma_g^+$, das rote durch den Übergang $^1\Pi_u \longrightarrow {}^1\Sigma_g^+$ entstehen. — Für das

rote Bandensystem des Cs_2 bei 6300 Å ergibt sich aus 83 gemessenen Köpfen die Formel $\nu = 15801 + 25{,}7\,n' - 40{,}0\,n''$ u. für das System bei 7600 Å die Formel

$$\nu = 13040 + 33{,}7\,n' - 41{,}3\,n''.$$

Für das andere Bandensystem ergeben sich als Schwingungszahlen des unteren u. oberen Zustands die unsicheren Werte 39 bzw. 29 cm^{-1}. Bei 8735 Å wird eine neue Bande in Absorption beobachtet. — Wenn die Logarithmen der Schwingungsfrequenzen der Grundzustände der Alkalis, der Halogene u. der Elemente O, S, Se, Te gegen die Logarithmen der At.-Geww. aufgetragen werden, dann liegen die Elemente jeder Gruppe auf je einer Geraden, die von links oben nach rechts unten abfällt; nur K, Cl u. S liegen etwas tiefer. Diese Anomalie erscheint auch in der 5. Gruppe: N, As u. Bi liegen auf einer Geraden, dagegen P etwas tiefer. (Nature, London **133**. 567—68. 14/4. 1934. Sendai, Tōhoku Univ., Phys. Lab.) ZEISE.

W. Holst, *Über das Bandenspektrum des ionisierten Aluminiumhydrides.* Ausführlicher Bericht über das kürzlich (C. **1934**. I. 1944) mitgeteilte neue Bandenspektrum des AlH^+. — Zwischen 2550 u. 2900 Å wird ein anderes deutliches Bandenspektrum gefunden, das eine dichte Rotationsstruktur u. einen ausgeprägten Isotopieeffekt zeigt u. daher dem Mol. AlCl zugeschrieben wird. Anscheinend besteht es aus mehreren Systemen; eine Einordnung ist dem Vf. noch nicht möglich gewesen. Bei 2610 Å findet sich eine eigentümliche Häufung von Linien, die wahrscheinlich durch ein vielatomiges Mol. verursacht wird. Bei 5500 Å liegen 2 weitere ebenfalls nach Rot abschattierte Banden des AlCl; sie sind jedoch schwach u. von einem starken Kontinuum überlagert. (Z. Physik **89**. 40—49. 15/5. 1934. Stockholm, Univ., Phys. Inst.) ZEISE.

L. Farkas und **S. Levy**, *Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls.* Für einige Prädissoziationslinien des AlH werden die Breiten u. Intensitätsverteilungen in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl mit einem FABRY-PÉROT-Interferometer bestimmt. Die aus der DOPPLER-Verteilung der Intensität einer Einzellinie [*P* (12)] berechnete „Dopplertemp." stimmt mit der Temp. überein, die sich aus der BOLTZMANN-Verteilung der Rotationsenergie ergibt, so daß in diesem Falle von einer echten Temp. des leuchtenden Gasraumes gesprochen werden kann. (Z. Physik **84**. 195—207. 1933. Berlin, Kaiser-Wilh.-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem.) ZEISE.

H. C. Burger und **P. H. van Cittert**, *Bemerkung zu der Arbeit von L. Farkas und S. Levy: „Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls".* Der Befund von FARKAS u. LEVY (vgl. vorst. Ref.), daß die Breite der Linien in den AlH-Banden mit wachsender Rotationszahl zunimmt, scheint nicht reell, sondern durch den App. hervorgerufen zu sein. Wie die Vff. (C. **1927**. II. 1435) gezeigt haben, wird die beobachtete „scheinbare Breite" einer Spektrallinie nicht nur durch die „wahre Breite", sondern auch durch die „App.-Breite" bestimmt. (Z. Physik **87**. 545—46. 26/1. 1934. Utrecht, Phys. Inst. d. Reichsuniv.) ZEISE.

N. Prileshajewa, *Die anomale Verstärkung der Quecksilberlinie 5461 Å in der $N_2 + O_2$-Entladung.* In Analogie zu der von GÜNTHERSCHULZE u. BETZ (C. **1933**. II. 2371) gefundenen anomalen Verstärkung der Hg-Linien 5461, 4358 u. 4047 Å im „bunten Wasserstoff" beobachtet Vf. eine außergewöhnliche Verstärkung der Linie 5461 (aber nicht der anderen Hg-Linien) in einem $N_2 + O_2$-Gemisch, dagegen nicht in reinem N_2 u. reinem O_2 (infolge der Bldg. von Hg-Nitriden bzw. -oxyden bei fast jedem Zusammenstoß). Daß die Hg-Linien 4358 u. 4047 Å in jenem Gemisch nur schwach erscheinen, wird vom Vf. auf ihre Absorption durch das in der Entladung entstehende NO_2 zurückgeführt. (Z. Physik **89**. 24—26. 15/5. 1934. Leningrad, Photochem. Lab. d. opt. Inst.) ZEISE.

Emily E. Boggs und **Harold W. Webb**, *Intensitätsbeziehungen in der Hyperfeinstruktur der optisch angeregten Quecksilberlinie λ 5461.* Mit Hilfe des Termschemas u. der Intensitätsverteilung nach SCHÜLER u. KEYSTON (C. **1931**. II. 2966) werden die relativen Intensitäten der Hyperfeinstrukturkomponenten von *q* 5461 in opt. angeregtem Hg-Dampf unter der Annahme berechnet, daß λ 4358 sehr schwach u. λ 2537 vollständig absorbiert wird. Die Ergebnisse werden durch Messungen mit einer Lummerplatte bestätigt. (Physic. Rev. [2] **45**. 561. Bull. Amer. physic. Soc. **9**. 12. 15/4. 1934. Columbia Univ.) ZEISE.

M. Wehrli und **E. Miescher**, *Spektroskopische Untersuchung dampfförmiger Indiumhalogenide.* (Vgl. C. **1934**. I. 2252.) Die Dämpfe von InCl, InBr u. InJ werden mittels Quarzspektrograph u. 3 m-Gitter (2. Ordnung) in Emission u. Absorption untersucht. Vff. finden ausgedehnte Spektren u. führen deren Schwingungsanalysen vollständig

durch. Neben den bekannten Cl- u. Br-Isotopen wird ein bisher unbekanntes Isotop 113 in sehr kleinem $^0/_0$-Satz festgestellt. Jedes der 3 Spektren besteht aus 3 Systemen A, B u. C, die alle den Grundzustand gemeinsam haben. Das kurzwelligste System C tritt in Absorption viel stärker auf als A u. B u. ist nur beim InCl diskontinuierlich, während es beim InBr aus Intensitätsfluktuationen u. beim InJ aus einem einzigen schmalen Kontinuum besteht. Die Systeme A u. B fallen nahe zusammen u. zeigen deutliche Gruppenstruktur ($\omega' \approx \omega''$). Obwohl eine zur Ausmessung genügende Auflsg. in Linien nicht möglich ist, können doch die Bandenzweige, insbesondere beim InJ, getrennt beobachtet werden, da auch die Rotationskonstanten B' u. B'' nahezu gleich sind. Die Systeme A besitzen P- u. R-Zweige, die Systeme B aber P-, Q- u. R-Zweige. Die Bandenzweige sind innerhalb eines Systems teilweise nach violett, teilweise nach rot abschattiert; einzelne bilden keine Kanten; andere haben beiderseits Kanten. Dies beruht auf der Vergrößerung des Kernabstandes infolge der Schwingung u. Rotation. Der Grundzustand dürfte ein $^1\Sigma_0{}^+$-Term sein, das System C der $^1\Pi_1$—$^1\Sigma_0{}^+$-Übergang, während A u. B als die 2 aus dem $^3\Pi$-Term erlaubten Übergänge zum Grundzustand gedeutet werden. Das Termschema jener Moll. zeigt eine gewisse Analogie zum Termschema des Cd I. Die Einstrahlung der Wellenlänge 193 mμ (51800 cm^{-1}) ergibt im InJ-Dampf die Atomfluorescenz des In (4511 Å), führt also zu einem abstoßenden Term mit Zerfall des InJ in In(^2S) u. J (n.). Die Analysen liefern folgende Mol.-Konstanten:

Mol.	System	ν_e cm^{-1}	ω_e'' cm^{-1}	$x_e''\,\omega_e''$ cm^{-1}	ω_e' cm^{-1}	$x_e'\,\omega_e'$ cm^{-1}	D Volt
$InCl^{35}$ . .	A	27764,7	317,4	1,1	340,3	2,0	
	B	28560,2	317,4	1,1	339,4	2,1	
	C	37484,4	315,5	0,85	179,3	13,9	4,5 ± 0,3
$InBr^{81}$ . .	A	26596,0	221,0	0,59	227,4	1,58	
	B	27382,2	220,9	0,71	218,0	1,60	
	C	34260	Fluktuationsspektrum				3,2 ± 0,4
InJ	A	24401,6	177,1	0,4	158,5	1,7	
	B	25050,5	177,1	0,4	146,7	2,3	
	C	31500	Maximum eines Kontinuums				3,0 ± 0,4

(Helv. physica Acta 7. 298—330. 1934. Basel, Phys. Anst.) ZEISE.

E. Miescher und **M. Wehrli**, *Spektroskopische Untersuchung dampfförmiger Galliumhalogenide.* (Vgl. vorläuf. Mitt. C. **1934**. I. 2252.) GaCl, GaBr u. GaJ geben ähnliche Spektren wie die in der vorst. ref. Arbeit behandelten In-Salze, bestehend aus je 3 Bandensystemen A, B u. C, die etwas nach kurzen Wellen verschoben sind. Neben den Halogenisotopen werden auch die des Ga (69 u. 71) beobachtet. Die 3 Systeme haben wiederum den Grundzustand $^1\Sigma_0{}^+$ gemeinsam; sie werden als Übergänge $^1\Pi_1$—$^1\Sigma_0{}^+$ (C), $^3\Pi_1$—$^1\Sigma_0{}^+$ (B) u. $^3\Pi_0{}^+$—$^1\Sigma_0{}^+$ (A) gedeutet. In den Systemen A u. B des GaJ wird wie beim InJ das Umklappen der Abschattierung sowie eine Anzahl von Bandenzweigen mit beiderseitigen Kanten gefunden, wovon die 2. durch die Dehnung des Mol. mit steigender Rotation entsteht. Ein Vergleich der Spektraldaten der Ga-, In- u. Tl-Halogenide, die alle ähnliche Struktur haben, führt Vff. dazu, die von BUTKOW (C. **1930**. I. 646) gefundenen Bandensysteme der Tl-Halogenide dem Über-

Mol.	Term.	System	ν_e cm^{-1}	ω_e cm^{-1}	$x_e\,\omega_e$ cm^{-1}	Δ ($^3\Pi_1$—$^3\Pi^+_0$)	D Volt
	$^1\Pi_1$	C	40261	120	—	—	—
	$^3\Pi_1$	B	29855,7	395,1	2,5	332	
	$^3\Pi^+_0$	A	29522,1	395,8	2,5		—
$Ga^{69}Cl^{35}$	$^1\Sigma^+_0$	—	0,0	365,0	2,1	—	4,9 ± 0,2
	$^1\Pi_1$	C	(36000)	—	—	—	—
	$^3\Pi_1$	B	28532,0	271,6	2,50	370	
	$^3\Pi^+_0$	C	28161,8	472,2	2,53		—
$Ga^{69}Br^{81}$	$^1\Sigma^+_0$	—	0,0	263,0	0,8	—	4,1 ± 0,4
	$^1\Pi_1$	C	(32600)	—	—	—	—
	$^3\Pi_1$	B	25900,6	185,0	2,7	330	
	$^3\Pi^+_0$	A	25571,0	193,2	2,4		—
$Ga^{69}J$	$^1\Sigma^+_0$	—	0,0	216,4	0,5	—	3,3 ± 0,7

gang $^1\Pi_1$—$^1\Sigma_0{}^+$ zuzuordnen. Ferner ergeben sich einige empir. Gesetzmäßigkeiten: Die Termhöhen nehmen mit der Summe der Ordnungszahlen der beiden Atome annähernd linear ab. Der Abstand der beiden beobachteten Komponenten des $^3\Pi$-Terms ($\Pi_1{}^3$ u. $^3\Pi_0{}^+$) wächst vom Ga- zum In-Salz u. ist fast unabhängig vom Halogen. Die Kernfrequenzen des Grundzustandes der Moll. mit gleichem Metallatom erfüllen die Rosensche Formel: $\omega''^2 \cdot Z_1 \cdot Z_2 =$ const. (Z_1, Z_2 sind die Ordnungszahlen der Atome). Dagegen wird die geringe Verlagerung der Minima der Potentialkurven der beiden tiefsten Zustände sowie die Änderung der Bindungskonstanten im Minimum fast allein durch das Halogen bestimmt. — Die bei GaCl u. InCl im $^1\Pi_1$-Zustande beobachtete Prädissoziation wird durch einen weiteren abstoßenden Term gedeutet, der auch das im fernen Ultraviolett liegende Absorptionskontinuum erzeugt. Mol.-Konstanten vgl. vorst. Tabelle. Im Anhang werden die Ergebnisse der Analyse eines neuen Spektrums mitgeteilt, das beim Verbrennen von Ga in der Knallgasflamme entsteht u. das dem GaO zugeordnet wird. (Helv. physica Acta **7**. 331—59. 1934. Basel, Physikal. Anst.) Zeise.

Max Pestemer und **Paula Bernstein**, *Die Ultraviolettabsorption binärer Flüssigkeitsgemische.* III. Mitt. *Das System Propionaldehyd-Äthanol.* (II. vgl. C. **1933**. II. 1643.) Die Extinktion von A.-Propionaldehydgemischen ist geringer als sich nach der Mischungsregel berechnen läßt; die größte Erniedrigung der Extinktion liegt bei äquimolekularer Zus. Aus A. u. Aldehyd bildet sich also Halbacetal. (Mh. Chem. **63**. 236—43. Dez. 1933. Graz, Univ., Inst. f. theoret. u. physikal. Chem.) Lorenz.

H. W. Thompson und **A. P. Garrat**, *Die Spektren und photochemische Zersetzung von metallischen Carbonylen.* I. *Spektraldaten.* Das Absorptionsspektrum von $Ni(CO)_4$-Dampf u. der Lsg. von $Ni(CO)_4$ in Hexan oder CCl_4 ist von 3950 Å nach kürzeren Wellen kontinuierlich. Dasjenige von $Fe(CO)_5$-Dampf erstreckt sich von 4100 Å kontinuierlich nach kürzeren Wellen, während das Kontinuum in Hexan u. CCl_4 bei 5500 Å beginnt; der Unterschied dürfte durch die Anwesenheit von $Fe_2(CO)_9$ als Verunreinigung zurückzuführen sein. In beiden Fällen muß der Primärvorgang bei der Absorption des Lichts eine Dissoziation sein. Für die Zers. von $Ni(CO)_4$ wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: $Ni(CO_4) + h\nu \longrightarrow Ni(CO)_3 + CO$; $Ni(CO)_3 \longrightarrow Ni + 3\,CO$. Frühere Theorien der photochem. Zers. von $Fe(CO)_5$ werden wie folgt abgeändert: $Fe(CO)_5 + h\nu \longrightarrow Fe(CO)_4 + CO$; $Fe(CO)_4 + Fe(CO)_5 \longrightarrow Fe_2(CO)_9$. (J. chem. Soc. London **1934**. 524—28. April. Oxford, Univ. Museum, Old Chem. Dep.) Zeise.

N. F. Mott und **C. Zener**, *Die optischen Eigenschaften von Metallen.* Kronigs (C. **1932**. II. 1744) Quantentheorie der opt. Eigg. der Metalle in vereinfachter Form entwickelt u. eingehender als früher mit dem Experiment verglichen. (Proc. Cambridge philos. Soc. **30**. 249—70. 30/4. 1934. Bristol, Univ.) Zeise.

Carroll W. Bryant, *Reflexionsvermögen von Pulvern im fernen ultraroten Gebiete.* Das Reflexionsvermögen von *Quarz* u. *Marmor* für die Spektralbanden von 80—150 μ wird zunächst an der krystallinen Form, dann am Pulver als Funktion der Teilchengröße u. des angewendeten Druckes untersucht. (J. opt. Soc. America **24**. 139—42. Mai 1934. Johns Hopkins Univ.) Zeise.

S. A. Arzybyschew, **W. M. Jushakow** und **L. B. Milkowskaja**, *Zur additiven Färbung der Alkalihalogenidkrystalle.* (Vgl. C. **1934**. II. 21.) Zur Aufklärung des Prozesses der additiven Verfärbung von Alkalihalogenidkrystallen unter der Wrkg. von elektr. Strom wurden folgende Verss. ausgeführt: die Verfärbung von NaCl durch Na u. K u. KCl durch K bei verschiedenen Tempp. u. Spannungen, die Verfärbung mit Hilfe eingelöteter Drähte (Cu, W, Ni u. Fe) mittels fl. Metalle, die in einer Höhlung des Steinsalzes geschmolzen waren u. schließlich wurde die EK. des Elementes Na-NaCl-Cu bestimmt. Der Potentialsprung der Grenze Na-NaCl ist nach den Verss. auf jeden Fall größer als 2,5 V. Auf Grund der ausgeführten Verss. stellt sich der Prozeß der Verfärbung wie folgt dar: Die energet. Niveaus der Elektronen des metall. Na liegen im Moment der Berührung mit dem NaCl niedriger als die der Elektronen im Steinsalz. Daher können die Elektronen nicht direkt in das Salz übergehen. Es beginnen aber zwischen dem metall. Na u. dem Salz chem. Kräfte zu wirken, unter deren Einfluß die Cl-Ionen sich mit dem Na verbinden, indem sie an der Grenze Na-NaCl einen Potentialsprung höher als 2,5 V hervorrufen. Dadurch werden die energet. Niveaus der Elektronen des Na erhöht u. die Elektronen können aus dem Na in das Salz übergehen. Auf diese Weise wird das metall. Na allmählich in das Salz umgewandelt, während im Salz sich eine äquivalente Menge von Na-Atomen bildet. — In einem Nachtrag wird berichtet, daß es möglich ist, durch ultraviolette Strahlen in schon gefärbten oder auch entfärbten Krystallen eine Verfärbung zu „entwickeln".

(C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R. Sser. A.] **1933**. 157—63. Physikal.-mathemat. Inst. d. Akad. d. Wissenschaften.) Klev.

S. A. Arzybyschew und **A. S. Toporez**, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Beweglichkeit der Metallionen in Alkalihalogenidkrystallen.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Absorptionsspektrum der „Käppchen", die sich bei der additiven Verfärbung im elektr. Feld von Steinsalzkrystallen an der Grenze der verfärbten Zone bilden, weist 2 Banden mit Maxima bei 465 mμ (atomar verteiltes Na) u. zwischen 555 u. 565 mμ auf. Letzteres Maximum entspricht kolloidalem Na in feinster Verteilung. Das klare Gebiet zwischen der verfärbten Zone u. dem Käppchen zeigt eine starke Absorption im Ultraviolett von 200 mμ ab, so daß auch hier Farbzentren vorhanden sind. Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (Al-Funken) wird dieses Gebiet gelb bis gelbbraun gefärbt. Weiter konnte durch Verss. bestätigt werden, daß Fremdionen (Cu, Fe, Ni, Ag) in den Krystall eindringen, wahrscheinlich das Gitter zerstören u. die Farbzentren koagulieren lassen. Die Methode, die gleichzeitig zur Best. der Ionenbeweglichkeit dienen kann, beruht darauf, daß die Krystalle auf 700° erhitzt werden u. verschieden lange der Wrkg. des Stromes (40 V) bei Anwendung von Fremdmetallelektroden unterworfen werden. Nach dieser Vorbehandlung wird die Kathode durch Na ersetzt u. die Spannung wieder angelegt. Es bilden sich dann Käppchen in verschiedener Entfernung von der Anode in Abhängigkeit von der Dauer der Vorbehandlung. Die Beweglichkeit der Cu-Ionen beträgt demnach 130 mμ/sec. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] [N. S.] **1**. 176—78. 1/2. 1934.) Klever.

S. I. Wawilow, *Über die Abklingungsgesetze der umkehrbaren Luminescenzerscheinungen.* Vf. versucht eine Klassifizierung der Luminescenzerscheinungen auf Grund der Unterscheidung von 3 Strahlungsarten: spontane, erzwungene u. Rekombinationsstrahlung. Die Abklingungseigg. dieser 3 Arten (Abhängigkeit von der Temp. u. Mol.-Eigg.) müssen wesentlich verschieden sein, so daß die Abklingungsgesetze als Grundlage jener Klassifizierung dienen können. Vf. deutet auch einige Anwendungen an. (Physik. Z. Sowjetunion **5**. 369—78. 1934. Leningrad, Staatl. opt. Inst.) Zeise.

S. M. Mitra und **P. L. Mukherjee**, *Inkohärente Natur der Phosphorescenzstrahlung.* Ähnlich wie kürzlich (C. **1934**. I. 1289) die Inkohärenz der Fluorescenzstrahlung wird auch die Inkohärenz der Phosphorescenzstrahlung nachgewiesen. (Current Sci. **2**. 244. Jan. 1934. Dacca Univ., Phys. Lab.) Zeise.

Shun-Ichi Satoh, *Phosphorescierendes Berylliumnitrid.* Die einzigen bisher bekannten phosphorescierenden Nitride waren das durch Si aktivierte AlN u. das durch C aktivierte BN. Vf. hat durch 4-std. Überleiten von NH_3 über eine Mischung von Be mit ca. 10% Al bei 1000° auch phosphorescierendes Be_3N_2 erhalten. Das Prod. zeigt nach der Bestrahlung mit einer Hg-Bogenlampe eine blaue Luminescenz. (Nature, London **133**. 837. 2/6. 1934. Tokyo, Inst. f. phys. a. chem. Research.) Zeise.

L. Farkas und **P. Harteck**, *Die Kinetik der photochemischen Ammoniakzersetzung. (Auftreten eines Zwischenproduktes NH_4.)* Mit Hilfe der Rk. H + para H_2 $\rightleftharpoons$ H + ortho H_2 werden die [H] bestimmt, die bei der Belichtung eines Gemisches aus NH_3 + H_2 auftreten. Hieraus kann auf die Kinetik der NH_3-Zers. geschlossen werden: Der Primärprozeß ist nach jenen Autoren $NH_3 + h\nu \longrightarrow NH_2 + H$. Die H-Atome bilden mit dem NH_3 ein kinet. Gleichgewicht $NH_3 + H \rightleftharpoons NH_4$. Die von Wiig u. Kistiakowsky (C. **1932**. II. 673) beobachtete Quantenausbeute 0,25 kommt durch die Alternativrk. $NH_4 + NH_2 = 2\,NH_3$ bzw. $= NH_3 + NH + H_2$ zustande, wobei die erste Rk. 3-mal so häufig ist wie die zweite. (Z. physik. Chem. Abt. B. **25**. 257—72. April 1934. Cambridge.) Zeise.

N. R. Dhar, **S. P. Tandon**, **N. N. Biswas** und **A. K. Bhateacharya**, *Photooxydation von Nitrit zu Nitrat.* Vff. hatten die Oxydierbarkeit von Nitritlsgg. durch Luftsauerstoff bei Ggw. von Induktoren wie $Fe(OH)_2$ u. Na_2SO_3 beschrieben. Sie stellen nun fest, daß Lsgg. von K- oder Na-Nitrit zu Nitrat oxydiert werden, wenn sie dem Sonnenlicht u. der Luft ausgesetzt werden. Die Geschwindigkeit dieser Oxydation wird durch Anwesenheit von TiO_2, ZnO oder Fe_2O_3 beschleunigt. Auf diese Begünstigung der Oxydation durch Belichtung sind wahrscheinlich die widersprechenden Angaben der Literatur über die Oxydierbarkeit von Nitritlsgg. zurückzuführen. Vff. weisen darauf hin, daß die Oxydation des Nitrits u. auch die des Ammoniaks durch Belichtung u. Luftsauerstoff auch bei vollständiger Abwesenheit von Bakterien auftritt u. vertreten die Ansicht, daß die angeführten Oxydations-

vorgänge in trop. Ländern keinen bakteriellen Charakter zu haben brauchen. (Nature, London **133**. 213—14. 10. Febr. 1934. Allahabad, Chem. Lab., Univ.) JUZA.

Hans-Joachim Schumacher und **Kurt Wolff**, *Die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform und Chlor im Licht.* Die Bldg. von CCl_4 aus Cl_2 u. $CHCl_3$ im Lichte wird bei 50—70° untersucht. Hierbei handelt es sich um eine Kettenrk., deren Temperaturkoeff. bei 50—60° den Wert 1,45 ± 0,1 besitzt. Vff. finden das Geschwindigkeitsgesetz $d\,[CCl_4]/d\,t = k\,[Cl_2]^{1/2}[I_{abs.}]^{1/2} + 2\,I_{abs.}$, das den gesamten Rk.-Verlauf wiedergibt. Folgendes Rk.-Schema führt zwanglos zu diesem Gesetz: 1. $Cl_2 + E = Cl + Cl$; 2. $Cl + CHCl_3 = CCl_3 + HCl$; 3. $CCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + Cl$; 4. $CCl_3 + CCl_3 + Cl_2 = 2\,CCl_4$. Die einzelnen Rkk. werden diskutiert u. ihre Geschwindigkeitskonstanten sowie Aktivierungswärmen angegeben. Letztere betragen für die 2. Rk. $q_2 < 4{,}3$ kcal, für die 3. Rk. $q_3 \sim 8$ kcal u. für die 4. Rk. $q_4 \sim 0$ kcal. (Z. physik. Chem. Abt. B. **25**. 161—76. April 1934. Berlin, Phys.-chem. Inst. der Univ.) ZEISE.

Franz Patat, *Der Primärprozeß des photochemischen Formaldehydzerfalls.* I. Eine Vers.-Anordnung wird beschrieben, mit der der photochem. Zerfall von H·CHO bei kleinen Drucken in verschiedenen Gebieten seines Absorptionsspektrums bei Zusatz von O_2 (zur Beseitigung der beim Primärprozeß evtl. entstehenden H-Atome) untersucht werden kann. Durch Best. des Verhältnisses CO : H_2 ergibt sich, daß bei jenem Zerfall im Gebiete der Feinstruktur keine freien H-Atome auftreten, während sie beim Zerfall im kontinuierlichen Absorptionsgebiete nachweisbar sind. Der Zerfall im Gebiete der Prädissoziation soll noch untersucht werden. (Z. physik. Chem. Abt. B. **25**. 208—16. April 1934. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) ZEISE.

J. Kozak und **F. Pazdór**, *Photokinetik der Bromsubstitutionsreaktion.* IV. *Der Verlauf der Bromierung des Naphthalins unter dem Einfluß des Lichtes.* Die Photobromierung des Naphthalins stellt eine Rk. erster Ordnung dar. Temp.-Erhöhung um 10° zwischen 5 u. 30° bewirkt Erhöhung der Rk.-Geschwindigkeit um das 1,57-fache. Das Verhältnis der Rk.-Geschwindigkeit zur adsorbierten Energie hängt von der Wellenlänge des absorbierten Lichtes ab u. erreicht seinen größten Wert im Bereich der blauen Strahlung neben einem kleinen Maximum im gelben Gebiet. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A **1933**. 477—88. Dez. Krakau, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) P. L. GÜNTHER.

J. Kozak und **F. Pazdór**, *Photokinetik der Bromsubstitutionsreaktion.* V. *Der Verlauf der Bromierung von Naphthalinalkylderivaten unter dem Einfluß des Lichtes.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Das Verhältnis der Rk.-Geschwindigkeit zur absorbierten Energie bei der Photobromierung ist verschieden bei Additions- u. Substitutionsrkk. Bei den Additionsrkk. fehlt das Maximum im gelben Licht. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A **1933**. 489—98. Dez. Krakau, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) P. L. GÜNTHER.

C. H. Douglas Clark, The electronic structure and properties of matter. (A comprehensive treatise of atomic and molecular structure, vol. I.) London: Chapman & Hall 1934. (400 S.) 8°. 21 s.

James Hopwoord Jeans, Sterne, Welten und Atome ‹The Universe around us, [dt.]› 6. u. 7. Tsd. Aus d. Engl. übers. von Rudolf Nutt. Nach d. 3. engl. Aufl. erg. von **Lothar Nordheim**. Stuttgart, Berlin: Deutsche Verl.-Anst. 1934. (421 S.) 8°. Lw. M. 9.—.

G. Lakhovsky, La Matière. Paris: G. Doin et Cie. 1934. (240 S.) 24 fr.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

—, *Das Giorgi (M. K. S. Ω)-System der Einheiten.* Beschreibung des vor einigen Jahren von GIOVANNI GEORGI (Palermo) vorgeschlagenen Systems der elektr. Einheiten. Die Grundeinheiten des Systems sind: Meter, Kilogramm, Sekunde u. Ohm. (Nature, London **133**. 597—98. 21/4. 1934.) SKALIKS.

F. Keller und **W. R. Lehmann**, *Messung der Dielektrizitätskonstanten chemisch definierter Körper.* Es wird versucht, die DE. chem. definierter anorgan. Substanzen mittels der Mischmethode u. der Methode der gepreßten Pulver zu messen. Untersucht werden Oxyde von Al, Hg, Pb, Sn, Ta, U, Zr, W, ferner Na_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, NaH_2AsO_4, KH_2AsO_4, Na_3AsO_3, K_3AsO_3, $SrCl_2$, TlCl, $PbCl_2$, K_2S. Eindeutige Schlüsse, etwa auf Zusammenhänge zwischen DE. u. period. System, lassen sich aus den Messungen nicht ziehen, da die Resultate sehr stark von der Vorbehandlung (Trocknung, Glühung, bei Preßkörpern vom Preßdruck) abhängen. (Z. Physik **88**. 677—82. 2/5. 1934. Dresden, Institut f. Allg. Elektrotechnik d. T. H.) LAUTSCH.

T. Nanty und **M. Valet**, *Dielektrizitätskonstanten der kolloidalen Lösungen.* Eine Methode zur Messung von DEE. leitender Fll., deren DE. sich nur wenig ändert, mit Hilfe einer empfindlichen Hochfrequenz-WHEATSTONE-Brücke wird beschrieben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1308. 4/4. 1934.) LAUTSCH.

J. Tausz und **H. Rumm**, *Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante wasserhaltiger Stoffe.* Umfangreiche experimentelle Unters. der DEE. pulver- u. faserförmiger Stoffe im trockenen oder feuchten Zustande. Die Messungen wurden zum Teil an Pulvern vorgenommen, die in Fll. suspendiert waren, zum Teil an lose geschichtetem Material. Die auf dem letzten Wege erhaltenen Zahlen sind („Dielektrizitätswerte") von der Schüttdichte abhängig u. können unter Verwendung von Mischungsregeln zur Berechnung der wahren DEE. verwendet werden. Es werden folgende Messungen ausgeführt: DE. von pulverigem *Rohrzucker* in *Toluol-Äthylenchloridgemisch*; die DE. stimmt nicht mit den in der Literatur vorliegenden Messungen überein. — DE. von getrockneter *Kartoffelstärke* (W.-Geh. 0,55%) in Fl.-Gemisch. — Unters. von *Reisstärke* mit 13,5% W. wird in der Weise vorgenommen, daß erstens DE. (sowie Widerstand u. Verlustwinkel) von reinem *Aceton* in Abhängigkeit von der Temp. (—65° u. +19°) bestimmt wird, zweitens von einem *Aceton-Stärkegemisch*; bei ca. —20° sind die DEE. gleich, also auch gleich der DE. feuchter Stärke. — Temp.-Abhängigkeit der DE. von *Kieselsäuregel* (9,5% W.), *Reisstärke* (14,2% W.), *Kartoffelstärke* (18,2% W.). — Einfluß der Schüttdichte auf die DEE. von *Kartoffel-*, *Weizen-* u. *Reisstärke*. — Vergleich der 3 Stärkesorten zeigt, daß die DEE. bei gleichem W.-Geh. verschieden sind; Messung des W.-Geh. dieser 3 Stärkesorten bei gleicher Luftfeuchtigkeit ergibt, daß Dielektrizitätswert u. Feuchtigkeitsgeh. einander antibat laufen. — Messung der Feuchtigkeitsaufnahme von faserigem *Tabak* u. *Tabakstaub*. — Messung der DE. von getrocknetem pulverförmigem *Rohrzucker*, sowie von *Borax*. — Weitere Verss. wurden an *Lithographenschiefer* ausgeführt, u. zwar Messung der scheinbaren DE. bei verschiedenem Feuchtigkeitsgeh., sowie der DE. u. des Widerstandes u. Verlustwinkels in Abhängigkeit von der Temp. — Messung der DE. von *Braunkohle* u. *Schnittabak* in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgeh., Temp. u. Frequenz. Frequenzabhängigkeit der DE. von *Stärke*. Abhängigkeit der Kapazität einer *Selen*zelle von der Beleuchtung. (Kolloid-Beih. **39**. 58—104. 1/12. 1933. Karlsruhe.) EISENSCHITZ.

G. Briegleb und **J. Kambeitz**, *Der Dipolinduktionseffekt in Molekülverbindungen. (Dipolmomentmessungen in geschmolzenem Naphthalin.)* Ausführliche Wiedergabe der C. **1934**. I. 2706 referierten Arbeit. (Z. physik. Chem. Abt. B **25**. 251—56. April 1934. Karlsruhe, Physikal.-Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) ETZRODT.

I. Kurtschatow, *Unipolarität der Polarisation in Seignettesalzkrystallen.* Die dielektr. Polarisation von *Seignettesalzkrystallen* ändert sich bei Umkehrung der Feldrichtung. Vf. ist der Meinung, daß diese „Unipolarität" durch das Auftreten mechan. Spannungen im unvollkommenen Krystall verursacht ist. Diese Ansicht wird insbesondere dadurch gestützt, daß bei Tempp. oberhalb des CURIE-Punktes, bei welchen die Piezoelektrizität klein ist, auch die Unipolarität verschwindet. Ferner zeigt Vf. in eigenen Verss., daß ein sehr reiner Krystall keine Unipolarität hatte u. daß in einem großen Krystall, der keine Unipolarität aufwies, durch Anwendung kleiner Elektroden Bezirke mit Unipolarität abgegrenzt werden können. (Physik. Z. Sowjetunion **4**. 125—29. 1933.) EISENSCHITZ.

Rudolf Schulze, *Diskontinuierliche Stromerhöhungen bei Isolatoren durch extrem hohe Felder.* Vf. prüft, ob das OHMsche Gesetz auf Isolatoren bei hohen Feldern anwendbar ist. Zur bequemen Erlangung der extrem hohen Feldstärken ($\sim 10^9$ Volt/cm) wurden dünne Schichten von bis zu 2 mμ Dicke untersucht. Als Vers.-Material diente Schwefel u. festes Argon, die durch Aufdampfung auf Metallelektroden in den gewünschten dünnsten Schichten erhalten wurden. Gemessen wurde der durch die Schichten fließende Strom in Abhängigkeit vom Feld. Wie insbesondere der Verlauf des Differentialquotienten dieser Funktion zeigt, geschieht das Anwachsen des Stromes mit der Feldstärke diskontinuierlich, wobei die Diskontinuitätsstellen bei Feldgrößen liegen, die häufig in demselben Zahlenverhältnis stehen, wie die Ionisationsspannungen des untersuchten Stoffes. — Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß so hohe Felder irgendwie direkt auf Atome einwirken können. (Ann. Physik [5] **19**. 878—90. 4/5. 1934.) ETZRODT.

E. L. Lederer, *Über die Restspannung bei geschichteten Dielectricis, insbesondere bei kolloiden Systemen.* Nach Verss. von **F. Dannmeyer** und **J. Schubert**. Ein Elektrometer wird auf 1,5 V aufgeladen u. dann über einen Kondensator geerdet. Dieser

besteht hier aus zwei Platinspitzen, die in Emulsionen von wss. Lsgg. einiger Fettsäuren, Seifen, Sterinen u. Phosphatiden in Hexan eintauchen. Es wird stets bei heteropolaren Substanzen eine Restspannung beobachtet. Sie beträgt meistens 0,1 V u. ist für die verschiedenen Substanzen nicht besonders charakterist., wird aber in empfindlicher Weise von geringen Änderungen der betreffenden Substanzen, z. B. beginnender Abbau, insbesondere bei photochem. empfindlichen Stoffen beeinflußt. Unter diesen Substanzen tritt aber eine Veränderung durch Bestrahlung nur ein, wenn sie Phosphor enthalten. Bei den übrigen bleibt die Restspannung bei noch so langer Bestrahlung mit der Hg-Lampe die gleiche. (Kolloid-Z. **67**. 63—65. April 1934. Hamburg, Inst. f. physikal.-biolog. Lichtforschung.) ROGOWSKI.

Otto Groos, *Über den Mechanismus der positiven Säule der Glimmentladung in Argon.* Es werden in sorgfältig gereinigtem Ar das Längsfeld, die Trägerdichten, der Wandstrom u. die Elektronentemp. vom Beginn einer Glühkathodenentladung bei etwa 10^{-4} Tor bis zum Einsetzen der sichtbar kontrahierten Säule bei einigen Tor gemessen. Die Ergebnisse bestätigen in dem vergleichbaren Druckgebiet die Messungen von SEELIGER. In dem bisher nicht untersuchten Gebiet der kleinen Drucke (0,1 bis 0,0001 Tor) wird ein zweites Minimum des Gradienten gefunden. Für die gefundene komplizierte Abhängigkeit des Gradienten von der freien Weglänge wird eine Erklärung gegeben, die sehr gut mit dem übrigen experimentellen Befund übereinstimmt. Der nach der LANGMUIRschen Plasmatheorie berechnete Wandstrom stimmt für die verschiedenen Druckgebiete gut mit den gemessenen Werten überein. (Z. Physik **88**. 741 bis 756. 5/5. 1934. Dresden, Inst. f. allgem. Elektrotechn. d. Techn. Hochsch.) KOLLATH.

Frederick H. Sanders, *Messung des Townsend-Koeffizienten für Ionisation durch Zusammenstoß.* Ausführliche Mitt. über die C. **1934**. I. 3177 referierte Arbeit. (Physic. Rev. [2] **44**. 1020—24. 15/12. 1933. Univ. of California.) SKALIKS.

J. S. Townsend und **S. P. Mac Callum**, *Ionisation durch Elektronenstoß in Helium.* Mit einer bereits früher für Unterss. an Ne (C. **1929**. I. 486) verwendeten Anordnung wurden jetzt Messungen an He bei Drucken zwischen 1 u. 10 mm Hg durchgeführt, aus denen unter anderem das Verhältnis der ionisierenden zu den anregenden Stößen in Abhängigkeit von x/p (x = Feldstärke im Diffusionsraum, p = Druck) ermittelt wurde. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **17**. 678—98. März 1934.) KOLLATH.

Félix Exclangon, *Leuchterscheinungen in Edelgasen bei Erregung durch Hochfrequenzströme.* Die Arbeit behandelt die Leuchterscheinungen in einer Edelgasröhre, die in eine von Hochfrequenzströmen (50—150 m Wellenlänge) durchflossene Spule gestellt ist. Die Verss. zeigen die Existenz von 2 Arten von Leuchterscheinungen, eine erste schwächere, die bei geringer Anregung, u. eine zweite sehr helle, die nur in einem schmalen Druckbereich bei starker Anregung auftritt. Der Übergang der einen Art in die andere ist im allgemeinen diskontinuierlich mit scharfen Grenzen. Für O_2 wurde der Existenzbereich der 2. Entladungsart quantitativ festgelegt. Spektroskop. Unters. ergab in allen Fällen die n. Bogen- oder Bandenspektren. (Ann. Physique [11] **1**. 267 bis 406. März 1934. Lab. de Phys. de l'École Normale Supérieure.) KOLLATH.

G. I. Finch, **B. W. Bradford** und **R. J. Greenshields**, *Gasverbrennung in elektrischen Entladungen.* IX. *Das kathodische Wasser-Gasgleichgewicht.* (VIII. vgl. C. **1932**. II. 1130.) Es wurde ein Gleichstrombogen zwischen Elektroden aus Au u. W in einem ruhenden CO-O_2-H_2-Gemisch bis zur Einstellung des Gleichgewichts unterhalten, die entstandenen Prodd. analysiert u. ihre Anteile am Gleichgewichtszustand bestimmt. Die Bedingungen waren so gewählt, daß die chem. Umsetzung prakt. völlig auf den kathod. Teil der Entladung beschränkt war. Es ergibt sich, daß der Gleichgewichtszustand mit dem Gasdruck variiert (Minimum bei ca. 65 mm), woraus Vff. unter Heranziehung der Ergebnisse ihrer früheren Arbeiten schließen, daß das Gleichgewicht von der CO-Seite her auf zweierlei Weise erreicht wird: Die Umsetzung $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$ wird bei Druckzunahme verkleinert, die Umsetzung $2\,CO + 2\,OH \longrightarrow 2\,CO_2 + H_2$ dagegen bei Druckzunahme vergrößert. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **143**. 482—86. 1/1. 1934. Imperial College of Science.) KOLLATH.

Tsunesaburo Asada, *Über den Kupferoxydulgleichrichter.* Ausführliche Abhandlung über die wesentlichen Eigg. des Cu_2O-Gleichrichters mit Schaltungen, Tabellen, Kurvenblättern, Oszillogrammen. Inhalt: Einführung. Eigg. einer Cu_2O-Platte. Eigg. eines Vollweggleichrichters. Beziehung zwischen Wechsel- u. Gleichspannung ohne Belastung; Erklärung des Ergebnisses; Beziehung zwischen Gleichspannung u. Gleichstrom bei konstanter Wechselspannung; Verhältnis von Vorstrom zu Rückstrom in Abhängigkeit von der Gleichspannung. Anwendung eines Cu_2O-Gleich-

richters in einem Mikrophotometer. (Japan. J. Physics **9**. 1—25. 28/2. 1934. Osaka, Shiomi Inst. u. Imperial Univ., Department of Physics [Orig.: engl.].) ETZRODT.

J. Cayrel, *Bemerkungen zu der Notiz von Herrn Anastasiadès mit dem Titel: Über den Gleichrichtungsmechanismus in den Kupfersulfür-Magnesium-Gleichrichtern.* Auf Grund früherer Unterss. bestreitet Vf. die Zulässigkeit der von ANASTASIADÈS (C. **1934**. II. 24) aufgestellten Hypothese über den Gleichrichtungsmechanismus in den Kupfersulfür-Magnesium-Gleichrichtern u. stellt seine Ansicht, daß die Hauptrolle bei dem Kupfersulfür-Gleichrichter dem CuS zukomme, während die Sekundärphänomene (inverse Unipolarität bei niederen Spannungen) vom Cu_2S begünstigt würden, dagegen. — Die Experimente von ANASTASIADES an sich anerkennt Vf. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 64—65. 3/1. 1934.) ETZRODT.

H. Bomke und **E. Hasché**, *Über das Verhalten von Sperrschichten in elektrischen Wechselfeldern.* Vff. untersuchen das Verh. von Sperrschichtgleichrichter- u. Photozellen im homogenen Kondensatorfeld eines elektr. Kurzwellensenders. Es zeigt sich, daß unter der Einw. des Hochfrequenzfeldes in dem durch ein empfindliches Galvanometer geschlossenen Stromkreis ein Gleichstrom fließt, der dem bei Bestrahlung einer solchen Zelle mit Licht oder Röntgenstrahlen erhaltenen Photostrom entgegengerichtet ist. Dieser Effekt tritt bei einer bestimmten krit. Feldstärke auf (z. B. an einer Selensperrschichtzelle bei $\lambda = 16{,}4$ m bei etwa 3 kV/cm) u. nimmt dann mit der Feldstärke exponentiell zu; er wird auch an anderen Leiter-Halbleiterkombinationen beobachtet, wie an elektrolyt. Fl.-Gleichrichtern. Vff. stellen ausführliche Veröffentlichungen über die gefundene Erscheinung, die übrigens für die Hochfrequenzmeßtechnik von Wichtigkeit sein dürfte, in Aussicht. (Physik. Z. **35**. 414. 15/5. 1934. Berlin-Charlottenburg.) ETZRODT.

R. H. Fowler, *Eine elementare Theorie der Elektronenhalbleiter und einige ihrer möglichen Eigenschaften.* Es wird eine einfachere u. allgemeinere Form der Theorie von WILSON (C. **1932**. I. 3391) angegeben u. auf 3 verschiedene Modelle von Halbleitern mit reiner Elektronenleitung angewandt: 1. Reine Substanzen sehr kleiner Leitfähigkeit. 2. Substanzen mit Verunreinigungen, die anregbare Elektronen liefern. 3. Substanzen mit Verunreinigungen, die angeregte Elektronen absorbieren. Gleichgewichtszustand, thermion. u. photoelektr. Austrittsarbeit, Kontaktpotential, Hallkoeff. u. Thermokräfte werden für diese 3 Modelle berechnet. Die Vorzeichen der Hallkoeff. u. der Thermokräfte werden besonders behandelt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **140**. 505—22. 1933.) SKALIKS.

D. Blochinzew, *Zur Theorie der Elektronenbewegung im Krystallgitter.* Es wird eine Verallgemeinerung des BLOCHschen Modells der Metalle u. Halbleiter für den Fall entarteter Terme gegeben. Die Koppelung zwischen *S*- u. *P*-Termen wird diskutiert. Die entsprechenden Wellenfunktionen werden in der Form konvergierender FOURIER-Reihen dargestellt. (Physik. Z. Sowjetunion **5**. 316—43. 1934. Moskau, Physikal. Forschungsinst.) SKALIKS.

B. Hochberg, *Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit und der Hochspannungspolarisation an Salpeterkrystallen.* III. (II. vgl. C. **1932**. II. 1894.) Beim Tempern von Salpeterkrystallen bildet sich eine gleichmäßige Verteilung der Beimengungen aus; beim Stromdurchgang entsteht infolgedessen eine Raumladung von konstanter Dichte, welche mit der Anzahl der Beimengungen u. mit der elektr. Leitfähigkeit zunimmt. Die Reströme weisen auf die Zunahme der Wahrscheinlichkeit der Ladungsabgabe an der Elektrode mit der Feldstärke hin. Die Erklärung der Polarisationsbldg. mit den Abgabebedingungen der Ionenladung an der Elektrode u. den Diffusionskräften ist unbefriedigend. Dagegen scheint der Zusammenhang zwischen der Bldg. der Polarisation u. der Anwesenheit von kolloiden Beimengungen im Krystall eine mögliche Basis für eine widerspruchsfreie Erklärung der Erscheinungen zu geben. (Physik. Z. Sowjetunion **5**. 253—70. 1934. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.) ETZR.

A. M. Bontsch-Bruewitsch und **B. M. Hochberg**, *Untersuchung der Hochspannungspolarisation an Salpeterkrystallen.* IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Bldg. der Raumladung in $NaNO_3$-Krystallen zwischen 30 u. 74°. Die Raumladung steigt in diesem Bereich mit der Temp. auf den doppelten Wert, während die elektr. Leitfähigkeit um das 20-fache zunimmt. Wird der Krystall mit Pt-Elektroden getempert, so nimmt infolge der Diffusion die Anzahl der Beimengungen u. damit die Raumladung zunächst zu, um bei noch höheren Konzz. wieder zu sinken. Ähnliches wird bei Ag-Elektroden an Salpeter, dem geringe Mengen (bis zu 5,3%) $AgNO_3$ beigemischt sind, festgestellt. Weiter wird die Möglichkeit diskutiert, mit Hilfe der Raum-

ladung die Diffusionsvorgänge bei kleinen Konzz., wo chem. Analyse unmöglich ist, zu untersuchen. (Physik. Z. Sowjetunion **5**. 271—86. 1934. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst.) ETZRODT.

Henri Devaux und **Jean Cayrel**, *Über die elektrische Leitfähigkeit dünner Kupfersulfidschichten, die an der Oberfläche von Cuprisalzlösungen erhalten wurden.* Vff. messen die elektr. Leitfähigkeit von CuS-Schichten, die sich beim Überleiten von H_2S über Cuprisalzlsgg. an deren Oberfläche bilden, im gewaschenen u. getrockneten Zustande. Die Leitfähigkeit der Schichten von 100—200 Å Dicke ist metall., nicht elektrolyt.; sie ist stets viel kleiner (3—6000-mal) als diejenige von kompaktem CuS. Der spezif. Widerstand beträgt etwa $1 \ldots 4 \cdot 10^{-1}$ Ohm·cm. Die Reproduzierbarkeit u. die Tatsache, daß die Schichten dem OHMschen Gesetz gehorchen, lassen eine Erklärung dieses hohen Widerstandes als Effekt einer infolge der Herst. schlecht definierten Konst. der Schichten nicht zu. Dagegen kann der Unterschied gegenüber der Leitfähigkeit der kompakten Verb. als Folge der Schichtstruktur an sich, d. h. der Eigenorientierung der Moleküle angesehen werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1339—42. 9/4. 1934.) ETZRODT.

K. Nagel und **C. Wagner**, *Untersuchungen über Fehlordnungserscheinungen im Kupferjodür.* Die elektr. Leitfähigkeit polarer Verbb. ist von Abweichungen gegenüber der stöchiometr. Zus. abhängig. Am Beispiel des CuJ führen Vff. Leitfähigkeits-, Thermokraft-, Überführungsmessungen aus u. bestimmen die Bildungsgeschwindigkeit. Nach ihren Verss. ist die Leitfähigkeit zwischen 40 u. 300° eindeutig abhängig vom Jod-Dampfdruck in der umgebenden Atmosphäre u. zwar steigt sie mit diesem. Der Leitfähigkeitsanstieg ist hiernach u. nach Thermokraftmessungen durch Elektronendefektleitung zu deuten. Der relative Leitfähigkeitsanteil der Cu^+-Ionen beträgt bei 200° u. einem Jod-Dampfdruck von 46 mm etwa $2{,}7 \cdot 10^{-6}$, woraus sich ein Teilleitvermögen $\varkappa_{Cu^+}$ von $1{,}8 \cdot 10^{-4}$/Ohm·cm ergibt. Da sowohl Elektronen- wie Cu^+-Ionenteilleitfähigkeit mit dem Jod-Dampfdruck ansteigen, wird der Jodüberschußgeh. durch Annahme von Elektronendefektstellen u. Leerstellen im Cu^+-Ionenteilgitter gedeutet. Die so vorhandenen Fehlordnungsstellen vermitteln die Platzwechselvorgänge von Elektronen u. Cu^+-Ionen. Weiter werden Anlaufverss. von Cu in J bei 200° mitgeteilt, deren Ergebnis im Einklang steht mit der theoret. Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit nach der Annahme einer Wanderung von Cu^+-Ionen + Elektronen in Richtung Metall $\longrightarrow$ Jodphase. (Z. physik. Chem. Abt. B. **25**. 71—80. April 1934. Jena, Univ., Physikal.-chem. Abt. d. chem. Lab.) ETZRODT.

G. Déchêne, *Zeitabhängigkeit der Stromstärke in einer Halbleitersubstanz bei niederer Spannung.* Vf. mißt die durch Polarisationsgegenspannungen u. Kontaktwiderstände hervorgerufene Zeitabhängigkeit der Stromstärke in gelbem Quecksilberoxyd, Bleichlorür, Zinkoxyd u. Natriumcarbonat bei Spannungen bis zu 4 V nach Zeiten von Sek. bis zu Tagen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1021—23. 12/3. 1934.) ETZ.

Jar. Chloupek, **Vl. Daneš** und **B. A. Danešová**, *Beitrag zur Frage des Einflusses der Valenz auf die Aktivität.* II. *Theoretische Bearbeitung der Versuchsergebnisse auf Grund der Poisson-Boltzmannschen Gleichung.* (I. vgl. C. **1933**. II. 1850.) (Chem. Listy Vědu Průmysl **27**. 448—51. 461—70. 10/12. 1933. Prag, Tschech. T. H., Physikal.-chem. Inst. — C. **1933**. I. 3892.) R. K. MÜLLER.

Edwin P. Laug, *Untersuchungen über die Glaselektrode.* Unter Anwendung der Glaselektrode von der Form von MAC INNES werden Membrane in bezug auf ihre Wasserstoffelektrodenfunktion, $\Delta E/\Delta p_H$, ihr asymmetr. Potential u. ihren Widerstand untersucht. Die Messungen des asymmetr. Potentials u. des p_H werden mit dem System: Hg | Hg_2Cl_2, gesätt. KCl ‖ Lsg. A | Glas | PO_4-Puffer $p_H = 6{,}5$ ‖ gesätt. KCl, Hg_2Cl_2 | Hg bei einer Temp. von 38° ausgeführt. Durch tägliche Beobachtungen werden die drei genannten Funktionen geprüft u. der Einfluß festgestellt, den das Trocknen einer Seite der Glasmembran oder die Einw. einer gesätt. KCl-Lsg. auf eine Glasseite hat. Die Ergebnisse sind graph. u. tabellar. wiedergegeben. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1034—36. 5/5. 1934. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, School of Medicine, Dep. of Physiology.) GAEDE.

Frederic H. Getman, *Eine Untersuchung der Tellurelektrode.* Unter Anwendung der schon früher beschriebenen Methode (vgl. C. **1931**. II. 2575), Einkrystalle als Elektrode zu verwenden, wird das Normalpotential Te, Te^{++++} bestimmt. Es wird die Herst. der Einkrystalle geschildert u. die Art ihrer Benutzung. Die EKK.-Werte der Kette Te, $TeCl_4$ (m), 2,5-n. HCl—KCl (gesätt.)—Hg_2Cl_2—Hg werden von 0,0004

bis 0,01-mol. bei 25° gemessen. Für Te, Te^{++++} berechnet sich daraus $E_0 = -0{,}5682$ V. (Trans. electrochem. Soc. **64**. 8 Seiten. 1933. Sep.) GAEDE.

Paul Nylén, *Das Reduktionspotential von Hypophosphit.* Vf. untersucht das Potential in Lsgg. von Phosphit u. Hypophosphit mit indifferenten Elektroden. Wie in dem Prozeß $H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + H_2$ Palladiumschwarz als Katalysator wirkt, so bewirkt es, auf Pt-, Au- oder vergoldeten Pt-Elektroden niedergeschlagen, ein negatives reproduzierbares Potential, im Gegensatz zu glatten Pt- u. Au-Elektroden. Das Potential variiert bei konstantem p_H linear mit dem Logarithmus der Hypophosphitkonz., während es nach Unterss. in verschiedenen Pufferlsgg. unabhängig von der Phosphitkonz. ist. Gemessen wird in Lsgg. von 1-n. HCl, Acetatpuffer, Phosphatpuffer, 0,918-n. NaOH bei 20°. Die Abhängigkeit des Potentials vom p_H ist derart, daß es sich in dem Gebiet von $p_H = -0{,}27$ bis 13,66 in der gleichen logarithm. Weise ändert wie das Potential der Wasserstoffelektrode. Ein ähnliches Verh. wie die Hypophosphitlsgg. zeigen Cysteinlsgg. mit Au-, Pt- u. Hg-Elektroden. Auch hier ist das Potential unabhängig von dem Oxydationsprod. Cystin. Es wird festgestellt, daß Fe oder Cu in den Hypophosphitlsgg. das Potential nicht ändern. Zur Erklärung der Einstellung des negativen Potentials in Ggw. von Hypophosphit wird angenommen, daß das primäre Oxydationsprod. in irgend eine Form der phosphorigen Säure irreversibel umgewandelt wird u. das Potential nicht beeinflußt. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B. **11**. Nr. 29. 6 Seiten. 11/4. 1934.) GAEDE.

S. A. Shchukarev und **V. M. Vdovenko**, *Die Beweglichkeit von Chlor- und Wasserstoffionen bei Gegenwart von Gelatine.* Vff. untersuchen den Einfluß der Zugabe von Gelatine (1—10%) auf die elektr. Leitfähigkeit u. die Überführungszahlen einer 0,1-n. HCl-Lsg. bei 40°. Es wurde eine Verringerung der Beweglichkeit des H-Ions bei Zugabe von Gelatine beobachtet, die vermutlich auf eine Bindung der H-Ionen durch Gelatine u. auf die Viscositätsänderung der Lsg. zurückzuführen ist. Die Überführungszahlen von Cl werden durch Zugabe von Gelatine vergrößert. Dies ist z. T. auf die selektive Bindung der H-Ionen durch Gelatine u. z. T. auf die dehydrierende Wrkg. der Gelatine auf die Cl-Ionen u. eine anomale Steigerung der Beweglichkeit der Cl-Ionen zurückzuführen. (Physik. Z. Sowjetunion **4**. 894—905. 1933. Leningrad, Ind. of Chem. Physics, Lab. of Solutions.) JUZA.

A. Glazunow und **O. Rada**, *Die Elektrolyse im Magnetfeld.* Vff. untersuchen das Dendritenwachstum bei der Elektrolyse von Silbersalzen in einem Magnetfeld von 6000 bis 8000 Oersted. Die Wachstumsfiguren zeigen deutliche Krümmungen infolge der Wrkg. des Magnetfeldes. Das Zustandekommen der Erscheinungen wird im einzelnen besprochen. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 579—82. April 1934.) ETZRODT.

Pierre Vernotte, *Absolute Messung des thermischen Leitvermögens von Gasen.* Ein Zylinder aus Duralumin (besser Cu-Ag-Legierung mit 10% Cu) wird warm in eine Röhre aus Duralumin gebracht, wobei der konstante Abstand nur 0,5 mm beträgt. Temp.-Differenz ca. 15°. Hat der Zylinder den Wärmeinhalt C u. ist $d\vartheta/dt$ seine Abkühlungsgeschwindigkeit, ϑ_1 die Temp. des umgebenden Rohres, ϑ_2 die des Zylinders, so ist $C\,d\vartheta = (\vartheta_2 - \vartheta_1)\,dt/R$, wo R = Schichtdicke der Luft: Oberfläche × Leitvermögen des im Zylinder enthaltenen Gases ist. Vf. findet so für Luft bei 25° den richtigen Wert $5 \cdot 7 \times 10^{-5}$ cal/cm Grad Sek. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **197**. 1395—97. 4/12. 1933.) W. A. ROTH.

Pierre Vernotte, *Messungen des Wärmeleitungsvermögens und der spezifischen Wärme von isolierenden Stoffen.* (Vgl. C. **1933**. II. 2296.) Da der Wärmeaustausch bei isolierenden Stoffen zu langsam ist, ist die gewöhnliche calorimetr. Methode zur Best. der spezif. Wärme nicht anwendbar. Also kombiniert Vf. die Best. der spezif. Wärme u. des Wärmeleitvermögens. Ein Zylinder des isolierenden Stoffes befindet sich in einem Metallblock u. wird zentral durch ein dicht hineinpassendes, erwärmtes Quecksilberthermometer geheizt. Aus dem Temp.-Abfall werden mit Hilfe von FOURIERschen Reihen u. dgl. die gesuchten Größen abgeleitet. Beschreibung des Verf. in großen Zügen ohne Angabe von Resultaten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 57—59. 3/1. 1934.) W. A. ROTH.

R. Kaischew und **L. Krastanow**, *Über das Verhältnis λ_m/σ_m bei Krystallen und Flüssigkeiten.* Auf Grund einer modellmäßigen Betrachtung der Abtrennungsarbeiten von idealisierten homöopolaren Krystallen werden Schlüsse über das Verhältnis von molekularer Verdampfungswärme λ_m zu molekularer Oberflächenenergie σ_m gezogen. Es wird gezeigt, daß bei diesen Krystallen u. auch bei Fll. der Wert des Verhältnisses immer größer als 2 sein muß. Die Definition der scharfen Grenze zwischen Fl. u. Um-

gebung (Gasphase) wird präzisiert. (Z. physik. Chem. Abt. B. **23**. 158—62. Okt. 1933. Sofia, Chem. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

Silvia Cristescu und **Franz Simon**, *Die spezifischen Wärmen von Beryllium, Germanium und Hafnium bei tiefen Temperaturen.* Das sonst benutzte Calorimeter wird etwas verändert, da es sich um kleine Wärmekapazitäten handelt (26 g Be, 3,4 g Ge, 11 g Hf). Messung des Temp.-Anstieges oberhalb des Kp. der fl. Luft mit dem auf das Aufnahmegefäß aufgewickelten Pt-Draht, unterhalb gasthermometr. mit He. Der zur Temperierung dienende Wasserstoff befindet sich außerhalb des Vakuummantels. Die Leerkapazität des Calorimeters wird sehr sorgfältig bestimmt u. die Zahl der Einzelmessungen stark erhöht. — Die Messungen am *Be* (10—300° K) gehen mit früheren von RUHEMANN (1928; 71—80° K) u. LEWIS (1929; vom Kp. der fl. Luft aufwärts) gut zusammen. Die *charakterist. Temp.* ändert sich stark: bei Zimmertemp. 800°, bei 40° K 1040°, bei 20° K 900°, ähnlich wie KEESOM u. Mitarbeiter für Ag u. Zn fanden. Das T^3-Gesetz gilt also nicht für die tiefsten Tempp., C_p ist zu groß. Eine Entscheidung darüber, ob der Anstieg auf den Elektronenanteil kommt, läßt sich aber noch nicht treffen. Bei ca. 11° K hat C_p ein Maximum; die Anomalie (0,001 cal pro Grad) ist klein, nur so groß wie C_p selbst, aber reell. Ähnliches hat man für Sn u. Tl beim Sprungpunkt der Supraleitfähigkeit beobachtet. — Für Ge ist nach Analogie mit Sn, Si u. Diamant eine Anomalie zwischen 30 u. 100° K zu erwarten. Vff. finden ein starkes Maximum von C_p bei 75° K u. eine zweite Anomalie analog der für NH_4Cl beobachteten bei ca. 50° K. Der Gesamtbetrag der Anomalie gegen die n., mit $\Theta = 290°$ gezeichnete Kurve beträgt 85 cal. — Hf zeigt ebenfalls bei ca. 75° K eine deutliche Anomalie von insgesamt 180 cal; auch das magnet. Verh. des Hf scheint in jenem Temp.-Gebiet abnorm zu sein. — Schließlich untersuchen Vff. *β-Wollastonit* zwischen 10 u. 210° K (vgl. H. WAGNER, C. **1932**. II. 2609). (Z. physik. Chem. Abt. B. **25**. 273—82. April 1934. Berlin, Univ., Phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH.

A. G. Samoylovich, *Über die spezifischen Wärmen von wässerigen Lösungen starker Elektrolyte.* Es wird versucht, die Abhängigkeit der spezif. Wärmen von Elektrolytlsgg. von der Konz. durch den Einfluß der Ionenhydratation u. den Einfluß der Ionen auf den Polarisations- u. Polymerisationszustand des Lösungsm. zu erklären. Die spezif. Wärme des W. wird durch Zugabe von Elektrolyt erniedrigt; bei Steigerung des Elektrolytgeh. sinkt sie zunächst bis zu einem Minimalwert u. steigt sodann über die spezif. Wärme des reinen W. hinaus an. Dieser Kurvenverlauf wird durch die Anschauungen erklärt, daß in verd. Lsgg. die Ionenatmosphäre zwar eine positive spezif. Wärme hat, ihr Wert ist aber so klein, daß er vernachlässigt werden kann. In konz. Lsgg. tritt andererseits eine Assoziation von Ionen nach BJERRUM auf. Dieser Effekt kann die spezif. Wärme einer Lsg. in der gleichen Weise wie die Assoziation der W.-Moll. vergrößern. (Physik. Z. Sowjetunion **4**. 843—53. 1933. Leningrad, Inst. for Chem. Physics.) JUZA.

Frank E. E. Germann und **Odon S. Knight**, *Nomogramm für Dampfdruck-Temperaturangaben.* Die bisher benutzten Formeln für den Zusammenhang zwischen p u. T werden rekapituliert. — Zwischen 500 u. 900 mm ist log p eine lineare Funktion von $1/T$. So werden für 183, meist fl. organ. Verbb. die Linien krit. gezeichnet, wobei die Verbb. mit Ring u. mit Kette gesondert werden u. jede Gruppe in zwei Reihen mit niedrigem u. hohem Kp. aufgeteilt wird. So entsteht ein leicht benutzbares Nomogramm („line coordinate chart"), das den Kp. auf 0,25°, den Druck auf 2 mm genau angibt u. leicht zu vervollständigen ist. (Ind. Engng. Chem. **26**. 467—70. April 1934. Boulder, Col., Univ. of Col.) W. A. ROTH.

A. W. Tichonow, *Der Partialdruck von Wasserdampf und Stickoxyddämpfen über Nitrose.* Die Partialdrucke der Stickoxyddämpfe wurden nach der dynam. Methode über Nitrose mit hohem Nitrosylschwefelsäuregeh. gemessen. Die Daten werden in Tabellen wiedergegeben u. zeigen, daß die W.-Dampf- u. Stickoxydpartialdrucke mit wachsender Temp., steigendem Stickoxydgeh. u. abnehmendem H_2SO_4-Geh. stark zunehmen. Durch graph. Interpellation werden die Partialdrucke von Stickoxyden über Nitrosen verschiedener Konz. u. bei verschiedenen Tempp. für einen weiten Bereich bestimmt. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **10**. Nr. 8. 58—60. Okt. 1933. Staatl.-wissensch. Forsch.-Inst. f. Stickstoff.) GURIAN.

P. Jaulmes, *Destillation wässeriger verdünnter Lösungen von Salzsäure und Salpetersäure.* Es wird eine Methode beschrieben, mit der man die Flüchtigkeit sehr wenig flüchtiger Stoffe bestimmen kann. Messungen an verd. HCl- u. HNO_3-Lsgg. ergaben, daß die Konz. der Säure in der Gasphase dem Quadrat der Säurekonz. in der wss.

Lsg. proportional ist. Diese Regel ist eine Folge der Überlagerung von zwei einander entgegengesetzten Effekten: Der Ionisation der Säure u. der Vermehrung der Flüchtigkeit des nicht ionisierten Anteiles durch die störende Wrkg. der freien Ionen. Diese Verhältnisse gelten bis zur Normalität 1; bei größeren Konzz. steigt die Flüchtigkeit mit einer höheren Potenz als 2. (J. Chim. physique **31**. 227—35. 25/3. 1934. Montpellier, Lab. de chimie physique de la Faculté des Sciences.) Juza.

Warren W. Ewing, Ernst Klinger und **John D. Brandner**, *Untersuchungen über die Dampfdruck-Temperaturzusammenhänge, die Hydratations-, Lösungs- und Verdünnungswärmen in dem binären System Magnesiumnitrat-Wasser.* (Vgl. C. **1934**. I. 1932). Das Anhydrid, das Di- u. Hexahydrat des $Mg(NO_3)_2$ werden dargestellt, die Dampfdrucke der gesätt. Lsgg. beider Hydrate, von ungesätt. Lsgg. u. vom Gemisch beider Hydrate werden über einen großen Temp.-Bereich bestimmt u. graph. dargestellt. Lösungswärmen der drei Formen werden gemessen. Die Hydratationswärme des Anhydrids zum Dihydrat ist als Differenz der Lsg.-Wärmen = 46,93 kj, die des Dihydrats zum Hexahydrat — 61,32 kj, aus der Dampfdruckkurve folgen — 61,72 kj (alle Vorzeichen thermodynam.). Unter Benutzung der Daten von Lange u. Mitarbeitern, vgl. C. **1931**. II. 1112, u. eigener Messungen werden die Verdünnungswärmen von 0,04 bis 4,5 molaren Lsgg. bis zu unendlicher Verdünnung tabelliert u. daraus Folgerungen gezogen (totale u. partielle molare Lösungswärmen für die beiden Komponenten). Die ΔH_1 für W. werden auch aus den Dampfdruckmessungen abgeleitet, doch sind die Differenzen, namentlich in den verd. Lsgg., erheblich. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1053 bis 57. Mai 1934. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ., W. H. Chandler chem. Lab.) W. A. Roth.

C. A. Winkler und **O. Maass**, *Die Dichte von Propylen in der Flüssigkeits- und der Dampfphase in der Nähe der kritischen Temperatur.* Zwischen 60 u. 92° werden die Dichten von koexistierendem Dampf u. Fl. nach der Dilatometer- oder der Auftriebmethode genau gemessen. Es handelt sich um wirkliche Gleichgewichte. Unterhalb der krit. Temp. ist die D. des Dampfes unabhängig von dem relativen Vol. der Fl. (Vgl. auch nachst. Ref.) (Canad. J. Res. **9**. 610—12. Dez. 1933. Montreal, Mc Gill Univ., phys.-chem. Lab.) W. A. Roth.

C. A. Winkler und **O. Maass**, *Diskontinuitäten in der Dichte bei den kritischen Temperaturen.* (Vgl. vorst. Ref. u. C. **1934**. I. 519 u. Tapp, Steacie u. Maass, C. **1933**. II. 3246, Diskontinuitäten in der Oberflächenspannung u. in den D.D.) Die Apparatur wird vervollkommnet, so daß streng quantitative Messungen der D.D. oberhalb der krit. Temp. möglich sind. Die Unsicherheit der D.-Best. nach der Auftriebmethode ist $< 0{,}3\%$; 1 mm Längenänderung der in dem Druckgefäß befindlichen Quarzspirale entspricht 5 mg, unabhängig vom Druck. Als *Badfl.* für den *Thermostaten* eignet sich *Dibutylphthalat* hervorragend. Die Temp.-Beststs. sind auf 0,03° sicher. Untersucht werden wie früher *Propylen* u. *Dimethyläther*. — Zunächst werden mit $(CH_3)_2O$ die Resultate von Tapp, Steacie u. Maass (s. o.) genau bestätigt: oberhalb der krit. Temp. bestehen Unterschiede in der D. ober- u. unterhalb der Stelle, wo der Meniskus verschwunden war, trotz Rühren u. absol. Temp.-Konstanz. Dann werden genauere Verss. mit *Propylen* (*krit. Temp.* 92,0°) angestellt: bei 93,4° ist die D.-Differenz ober- u. unterhalb des früheren Meniskus 0,0086, bei 95,4° 0,0044, bei 98,4° 0,0020; d. h. die parabelähnliche Linie $D._{fl.} - D._{Dampf}$ keilt am krit. Punkt in eine Spitze aus, die Form der Spitze hängt von dem zur Verfügung stehenden Raum ab, die der klass. Parabel unterhalb der krit. Temp. hingegen nicht. Die D.-Differenz wächst regelmäßig bei Verkleinerung des Raumes (durch Hineindrücken von Hg in das Druckgefäß). Das gilt für Propylen u. *Methyläther* (*krit. Temp.* 127,0°). Nach einer Stunde stellt sich ceteris paribus eine absolut konstante D.-Differenz ein, auch wenn der Inhalt durchgerührt wird u. die Temp. ganz konstant ist. Die Diskontinuität im Verschwindepunkt des Meniskus ist um so schärfer, je mehr Raum für Fl. + Dampf zur Verfügung steht; aber sie ist stets zu beobachten, u. es tritt kein Minimum auf. Der obere u. untere Inhalt des Druckgefäßes verhalten sich auch oberhalb der krit. Temp. wie zwei verschiedene Phasen von verschiedener u. reproduzierbarer D. Bei Methyläther sinkt die D.-Differenz auf etwa die Hälfte, wenn man die Temp. um etwa 2° steigert, bei Propylen muß man sie um 10° steigern. Abkühlung des oberen Teils des Druckgefäßes hebt die D.-Differenz auf, u. zwar ändert der untere Teil seine D. bei Temp.-Änderung stärker als der obere. Hat man die Differenz durch Erhöhung der Temp. zum Verschwinden gebracht, so tritt sie beim Abkühlen auf die ursprüngliche (oberhalb der krit. liegende) nicht wieder auf. Bei jedem Abkühlen unter die krit. Temp. tritt der Meniskus an einer tieferen Stelle auf als das vorige Mal. Die D.-Differenz wird aber

stets da beobachtet, wo der Meniskus beim ersten Erhitzen verschwunden ist; beim zweiten Verschwindepunkt ist die D.-Differenz weniger ausgeprägt. — Die D.-Differenz beruht nicht auf einer Wrkg. der Schwerkraft oder von Temp.-Inhomogenität. Ob die fl. Phase oberhalb der krit. Temp. weiterbesteht, läßt sich zur Zeit noch nicht mit Sicherheit behaupten. Die Verunreinigungen der beiden Substanzen waren $<0{,}02\%$. Eine definitive Erklärung kann man noch nicht geben. (Canad. J. Res. **9**. 613—29. Dez. 1933.) W. A. ROTH.

R. Ruedy, *Die Barometerformel für reale Gase und ihre Anwendung in der Nähe des kritischen Punktes.* Die einfache Barometerformel (Änderung des Drucks mit der Höhe) gilt nicht in der Nähe der krit. Temp. Bei Anwendung der Formeln von VAN DER WAALS u. noch mehr von WOHL ergeben sich in der Nähe der krit. Temp. sehr starke D.-Unterschiede mit der Höhe, auch bei kleinen Säulen. Die D.-Unterschiede sind um so stärker, je größer Mol.-Gew./$T_{krit.}$ ist. Bei Neon darf man eine merkliche Trennung der Isotopen in der Nähe der krit. Temp. erwarten. Gleichmäßige D. in der Säule kann nur bei Vorhandensein eines Temp.-Gradienten auftreten. Diese D.-Differenzen erklären, daß eine scharfe Trennungsfläche auch dann auftritt, wenn die Füllung nicht dem krit. Vol. entspricht. Verss. in geschlossenen Röhren können die krit. Temp. nicht genau ergeben, da die D. in den verschiedenen Höhen verschieden ist. D.-Unterschiede in der Nähe der krit. Temp. beweisen nicht, daß die Theorie von der Kontinuität der Zustände nicht gilt. (Canad. J. Res. **9**. 637—40. Dez. 1933. Ottawa, Nat. Res. Lab., Div. of Res. Information.) W. A. ROTH.

H. E. Schwiete und **E. Hey**, *Über die Lösungswärmen des Calciumoxyds und des Calciumhydroxyds in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Salzsäure.* Die von BÄCKSTRÖM (C. **1926**. I. 598) gemessene Lösungswärme von CaO in konz. HCl scheint zu niedrig zu sein. Vff. lösen ca. 30 mg CaO u. $Ca(OH)_2$ in 120 ccm verschieden konz. HCl (42,4, 14,7 u. 7,5 H_2O pro Mol HCl) u. vergleichen die Zahlen mit den von THORVALDSON-BROWN 1930 in $HCl \cdot 200\ H_2O$ gefundenen Werten, nachdem sie mit den betreffenden Verdünnungswärmen (THOMSEN, TH. W. RICHARDS) umgerechnet haben. Die Übereinstimmung mit THORVALDSON-BROWN ist vorzüglich. Für die Rk. $[CaO] + H_2O = [Ca(OH)_2]$ ergeben sich im Mittel + 15,55 kcal. (Z. anorg. allg. Chm. **217**. 396—400. 3/5. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. Silicatforsch.) W. A. ROTH.

René Wurmser und **Nelecia Mayer-Reich**, *Die freie Energie der Bildung von Alanin aus Brenztraubensäure und Ammoniak.* Vgl. C. **1933**. II. 2495: freie Energie der Umsetzung von Milchsäure in Brenztraubensäure. Unter Benutzung des damaligen Resultats wird die freie Energie der Rk.

$$CH_3 \cdot CO \cdot COO^- + NH_4^+ + H_2 \longrightarrow {}^-OOC \cdot CH_3 \cdot CH \cdot NH_3^+ + H_2O$$

zu —17,18 kcal abgeleitet, da die freien Energien der Reaktionsteilnehmer NH_4^+, $^-Alanin^+$ u. H_2O bekannt sind. Für die Bldg. von $^-Alanin^+$ aus Milchsäureion $+NH_4^+$ folgt $\Delta F = -5{,}32$ kcal. Die Möglichkeit der Alaninbldg. ohne andere Red.-Mittel als die im Zellmilieu vorhandenen elektroaktiven Systeme wird erwogen; in aeroben Zellen ist die Bldg. möglich. (Ann. Physiol. Physicochim. biol. **9**. 923—28. 1933.) ROTH.

Roland Brunner, *Zur Frage der Bildungswärme des Siliciumcarbids und der Existenz des Siloxicons.* Vf. vergleicht seinen aus Gleichgewichten bei hohen Tempp. abgeleiteten Wert für die Bildungswärme von [SiC] (C. **1932**. I. 1867) + 39 kcal mit den in letzter Zeit calorimetr. bestimmten [v. WARTENBERG u. SCHÜTTE, C. **1933**. I. 3901 (31 + 6 kcal) u. RUFF u. GRIEGER, C. **1933**. I. 3061 (26,7 ± 2,1 kcal)] u. leitet aus RUFF-GRIEGERS Verss. 19—35 kcal ab, so daß die Extremwerte sich mit dem thermodynam. bestimmten überschneiden, der bei Einsetzung der experimentell gefundenen Wärmekapazitäten auf + 43,5 kcal anwächst. ARNDT u. HAUSMANN stellten kürzlich (C. **1934**. I. 3189) die Existenz des Siloxicons (Si_2C_2O) in Abrede; die Tensionskurve zeigt aber sicher die Existenz einer dritten Phase an, deren Zus., aus dem Verhältnis $CO_2 : CO$ abgeleitet, Si_2C_2O sein könnte. (Z. anorg. allg. Chem. **217**. 157—60. 24/3. 1934. Zürich, Techn. Hochsch., Lab. f. physikal. u. Elektrochemie.) W. A. ROTH.

L.-J.-P. Keffler, *Formel zur Reduktion einer experimentell gefundenen Verbrennungswärme auf die entsprechende isotherme Verbrennungswärme.* Die experimentell gefundene Verbrennungswärme hängt nicht nur von der Ausgangstemp. (jetzt meist 20°), sondern auch von der Endtemp. ab, sie muß also auf die „isotherme" Verbrennungswärme bei der Anfangstemp. umgerechnet werden. SWIETOSLAWSKI nahm 1914 an, daß die Verbrennungswärme in einem Calorimeter mit unendlich großem Wasserwert bestimmt würde, Vf. nimmt an, daß man eine unendlich kleine Substanzmenge in einem Calorimeter von endlichem Wasserwert verbrennt. SWIETOSLAWSKI hat den Wasserwert

der verbrauchten Sauerstoffmenge nicht berücksichtigt. Vf. stellt genaue Formeln auf für die Korrektur, daß O_2 verschwindet, CO_2, H_2O u. N_2 sich bildet. Hat die zu untersuchende Substanz die Formel $C_aH_bO_cN_d$ u. das Mol.-Gew. M, die molare Verbrennungswärme Q, hat man bei einem Wasserwert W (mit Benzoesäure bestimmt) die Temp.-Erhöhung Δt gefunden, so ist die Korrektur:

$$[\{+ 1{,}7 \cdot a + 7{,}75 \cdot b - 2{,}5 \cdot (c + d)\}/M \cdot (1/Q) - (0{,}52/6319)] \Delta t \cdot W$$

Die Korrekturen werden für eine Reihe von Stoffen berechnet (bei Oxalsäure 1,2 Promille!). Meist braucht man die Menge O_2 in der Bombe nicht in Rechnung zu ziehen (Ausnahme Nitromethan). (J. Chim. physique **31**. 1—8. 25/1. 1934. Liverpool, Univ., Abt. f. anorg. Ch., Thermochem. Lab.) W. A. Roth.

J. A. M. van Liempt und **J. A. de Vriend**, *Studien über die Explosion von CS_2—N_2O und von CS_2—N_2O—NO-Gemischen.* (Vgl. C. **1933**. II. 2231.) Vff. bestimmen die Explosionsgrenzen von CS_2—N_2O-Gemischen bei Drucken von 35 bis 1 cm (Tabelle u. Diagramm). Die explosivsten Mischungen liegen bei 15—20 Vol.-% CS_2, der krit. Zündungsdruck bei ca. 1,4 cm Druck u. 16 Vol.-% CS_2. Die maximale Lichtmenge wird bei einem Mischungsverhältnis $CS_2 : N_2O = 1 : 3{,}5$ (unabhängig vom Druck) gefunden; die absol. Lichtmenge ist dem Quadrat des Druckes proportional. Die Blitzzeit, die Lichtentw. als Funktion der Zeit u. Lichtfarbe sind etwa dieselben wie im System CS_2—NO. Die Explosionstemp. liegt bei 1800—1900°. — Im System CS_2—N_2O—NO wird der Explosionsbereich bei 15 cm Gesamtdruck untersucht u. tabellar. u. graph. wiedergegeben. Die Best. der Lichtmenge bei dem gleichen Druck u. verschiedener Zus. des Gemisches ergibt eine maximale Lichtmenge für das ternäre System im binären Gebiet CS_2—NO (1 : 2,25). (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4] 14). 862—68. 15/10. 1933. Eindhoven, N. V. Philips Gloeilampenfabr.) R. K. Mü.

Arnold L. Reimann, Thermionic emission. London: Chapmann & Hall 1934. (336 S.) 8°. 21 s.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Rudolf Lorenz, *Fortschritte der Kolloidchemie.* (Vgl. C. **1933**. I. 2790.) Jahresbericht für das Jahr 1933 über die Fortschritte der Kolloidchemie unter besonderer Berücksichtigung techn. wichtiger Fragen. (Zellstoff u. Papier **14**. 141—48. April 1934. Köthen, Anh.) Juza.

S. Bresler, **M. Katz** und **L. Kremnef**, *Über gelatinierte Emulsionen.* Es wurden gelatinierte Emulsionen von organ. Fll. in W. u. invertierte Emulsionen hergestellt, u. ihr Quellungsdruck gemessen. Die eine Phase der Emulsion war stets W., als zweite war prakt. jede beliebige organ. Fl., die sich nicht mit W. mischt, anwendbar; z. B. $CHCl_3$, CCl_4, CS_2 u. a. Als Emulgatoren wurden Na- u. K-Oleat, Saponin u. Gelatine verwendet. Bei Anwesenheit von Salzen der höheren Fettsäuren mit mehrwertigen Kationen (Cr, Mg, Al) gelang es, invertierte gelatinierte Emulsionen zu erhalten. Wesentlich bei der Herst. der Emulsionen ist, daß man von Anfang an die Bldg. einer schaumartigen Struktur herbeiführt. Es wurden Emulsionen mit bis zu 99 ccm Bzl. auf 1 ccm W. erhalten. (Physik. Z. Sowjetunion **4**. 889—93. 1933. Leningrad, Lab. f. Oberflächenerscheinungen, Inst. f. chem. Physik u. chem.-technolog. Inst.) Juza.

Arthur W. Thomas und **Frederick C. von Wicklen**, *Die Natur der Chromoxychloridhydrosole.* Vff. gehen von der Anschauung aus, daß in Chromoxychloridsolen bas. Verbb. mit ol-, oxo-, chloro- usw. Gruppen vorliegen, ähnlich wie in Aluminiumoxyhalogenidsolen (vgl. dazu Thomas u. Tai, C. **1932**. I. 2563) u. können tatsächlich die weitgehende Ähnlichkeit zwischen beiden Solen zeigen. — Durch Zusatz von neutralen K-Salzen steigt das p_H der Sole an, am stärksten durch Oxalat, am schwächsten durch Nitrat, was durch Ersatz von Hydroxo- oder ol-Gruppen durch das zugesetzte Anion erklärt wird. — Alterung verkleinert das p_H durch Bldg. von ol-Verbb. u./oder Übergang von ol- in oxo-Brücken. — Temp.-Erhöhung wirkt in gleicher Richtung, aber stärker; die Rk. ist langsam reversibel. — Heiß gealterte Sole zeigen die Rk. mit Neutralsalz erwartungsgemäß schwächer. — Leitfähigkeitstitrationen ergaben, daß $AgNO_3$ zunächst einen schwachen Anstieg der Leitfähigkeit verursacht, indem koordinativ gebundenes Chlor durch Aquogruppen ersetzt wird u. nicht durch Nitrat (Unterschied vom Aluminiumoxyjodidsol!). — Ag_2SO_4 bewirkt zuerst starken Abfall der Leitfähigkeit, weil Aquogruppen durch SO_4 ersetzt werden. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 794—98. 5/4. 1934. New York, N. Y., Dep. of Chem., Columbia Univ.) Lecke.

N. V. Karekar und **A. M. Patel**, *Die Kinetik der Koagulation.* Die Gültigkeit der Smoluchowskischen Gleichung für die Kinetik der schnellen Koagulation von

Kolloiden durch Elektrolyte ist von verschiedenen Forschern bestätigt worden, ebenso die der modifizierten Formel für die langsame. Andere Forscher fanden jedoch einen autokatalyt. Verlauf für die langsame Koagulation (z. B. DESAI, C. **1928**. I. 2016) u. zwar um so ausgeprägter, je größer der Geh. an peptisierendem Ion ist u. um so stärker dieses adsorbiert wird. (Vgl. z. B. PATEL u. DESAI, C. **1930**. II. 213.) Vff. untersuchen die Koagulation von reinem Thoriumhydroxydsol mit KCl, $MgCl_2$ u. $AlCl_3$ auf photoelektr. Wege nach der Methode von DESAI (l. c.) u. finden, daß der autokatalyt. Verlauf um so weniger deutlich wird, je länger dialysiert u. je verdünnter das Sol ist, also je kleiner die Ladung des kolloiden Teilchens ist. Mit $AlCl_3$ als Fällmittel ist der autokatalyt. Verlauf ausgesprochener als mit $MgCl_2$. (Trans. Faraday Soc. **30**. 493—96. Juni 1934.) LECKE.

Shridhar Sarvottam Joshi und **A. S. Nanjappa**, *Studium der Kolloidkoagulation. VII. Abnorme Viscositätsänderungen im Verlauf der Koagulation von Eisenhydroxyd- und Antimonsulfidsolen.* (VI. vgl. C. **1934**. II. 29.) Das Fe-Hydroxydsol wurde aus $FeCl_3$-Lsg. durch Dialyse hergestellt u. mittels KCl, $BaCl_2$, $FeCl_3$ u. $Th(NO_3)_4$ zur Koagulation gebracht. Das Sb-Sulfidsol wurden ebenfalls durch Dialyse erhalten u. durch KCl, K-Tartrat, K-Oxalat u. Th-Nitrat gefällt. — Es zeigte sich, daß im Einklang mit früheren Ergebnissen der Koagulationsprozeß, im Gebiet der langsamen Koagulation zumindestens, kein zeitlich kontinuierlicher Vorgang ist. Die Viscositäts-Zeitkurven für Sb_2S_3-Sole enthalten mehrere Knickpunkte. Sie weisen in den ersten 20—60 Min. einen geringen Abfall auf; diesem folgt ein steigender S-förmiger Kurventeil, der um so kürzer ist, je höher die Elektrolytkonz. gewählt wurde. — Im Gegensatz dazu wurde gefunden, daß im Falle des Fe-Hydroxydsols die Viscosität im Verlauf der Koagulation abnimmt, wobei die Geschwindigkeit der Abnahme mit der Wertigkeit des verwendeten Kations steigt. (J. Indian chem. Soc. **11**. 133—43. Febr. 1934. Benares, Chem. Lab. d. Hindu-Univ.) GURIAN.

M. O. Charmadarjan und **W. K. Markow**, *Einfluß der Reaktion des Mediums im Moment der Koagulation auf die Struktur des Silicagels.* Deckt sich inhaltlich mit der im C. **1933**. II. 3547 referierten Arbeit. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] **8**. Wiss. Teil. 1—15. 1933. Ukrain. Inst. f. angew. physikal. Chemie, Lab. f. Katalyse u. anorgan. Kolloide.) GURIAN.

M. O. Charmadarjan und **B. I. Perwuschin**, *Über einige Erscheinungen bei der Bewegung einer der Elektroden im Elektrolyten und das elektrokinetische Potential.* Inhaltlich ident. mit der im C. **1933**. II. 3402 referierten Arbeit. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] **8**. Wiss. Teil. 44—48. 1933. Ukrain. Inst. d. angew. physikal. Chemie, Lab. f. Katalyse u. anorgan. Kolloide.) GURIAN.

S. E. Bresler, **B. A. Talmud** und **D. L. Talmud**, *Über die Beweglichkeit der Molekeln in der Oberflächenschicht.* Es wird eine Methode zur Messung der Beweglichkeit von Moll. in einer monomol. Schicht auf einer Fl.-Oberfläche beschrieben. Gemessen wurde die Geschwindigkeit, mit der sich ein monomol. Häutchen auf einer Fl. je nach der Differenz der Oberflächendrucke aus einem Teil der Oberfläche auf den anderen verbreitet, der von dem ersten durch einen Spalt von bestimmter Länge u. Breite getrennt ist. Es werden Rechnungen durchgeführt, in denen die Geschwindigkeit des Durchfließens eines zweidimensionalen Häutchens durch die beschriebene „flache Capillare" mit der Eigenviscosität des Häutchens u. der Widerstandskraft der Unterlage in Verbindung gesetzt wird. Aus den Verss. folgt, daß die Beweglichkeit der Moll. in der Oberflächenschicht gerade in dem Konz.-Bereich ein Minimum erreicht, wo sich diese monomol. Schichten, wie frühere Unterss. der Vff. gezeigt hatten (vgl. C. **1931**. I. 1081), wie feste Membranen verhalten u. eine beträchtliche Schubfestigkeit besitzen. (Physik. Z. Sowjetunion **4**. 864—72. 1933. Leningrad, Inst. f. chem. Physik, Lab. f. Oberflächenerscheinungen.) JUZA.

W. P. Berdennikoff, **S. E. Bresler**, **I. L. Zelmanoff** und **E. A. Strauff**, *Über die Struktur der Oberflächenschicht einer Flüssigkeit.* Die in einer Fl. vorhandenen quasikrystallinen Komplexe (vgl. z. B. C. **1931**. I. 15) sind bis zu einer beträchtlichen Tiefe (10^{-6} cm) in der Phasengrenzfläche orientiert. Man muß also auf der Oberfläche einer Fl. eine quasifeste Schicht annehmen. Aufschlüsse über diese Erscheinung erhielten die Vff. durch Unterss. über die Stabilität der Häutchen u. Blasen, die sich aus geschmolzenem Paraffin bei Tempp., die dem Erstarrungspunkt nahe liegen, entwickeln. Es wird gezeigt, daß die Wandstärke dieser Blasen 10^{-6} cm nicht übersteigt. Einen unmittelbaren experimentellen Beweis für die orientierte Struktur der Fl.-Oberflächen bringen die Vff. durch Aufnahme von Elektroneninterferenz-Diagrammen bei der

Reflexion an einem Fl.-Meniskus. Die Verss. wurden mit fl. Hg durchgeführt; die zur Zeit zur Verfügung stehenden Daten genügen jedoch nicht zur Berechnung der Struktur der Oberflächenkrystalle. (Physik. Z. Sowjetunion **4.** 873—84. 1933. Leningrad, Lab. f. Oberflächenerscheinungen, Inst. f. chem. Physik.) JUZA.

T. Alty und **G. F. Clark**, *Messungen der Oberflächenspannung von Tetrachlorkohlenstoff bei niedrigen Temperaturen.* Vff. bestimmen bei Tempp. von — 10 bis + 12° für jeden Grad mit großer Genauigkeit nach der Tropfengewichtsmethode die Oberflächenspannung von CCl_4. Einige Zahlenwerte (Dyn/cm): — 10° 30,48, — 5° 29,87, 0° 29,27, + 5° 28,66, + 10° 28,04, + 12° 27,80. (Canad. J. Res. **10.** 129—33. Jan. 1934. Saskatchewan, Univ., Physikal. Lab.) R. K. MÜLLER.

N. W. H. Addink und **Eric K. Rideal**, *Phasengrenzpotentiale der monomolekularen Schichten von Fettsäuren mit langen Ketten.* Nach der Methode von SCHULMAN u. RIDEAL (C. **1931.** I. 1582) haben Vff. die Phasengrenzpotentiale (ΔV) monomolekularer Schichten von *Myristinsäure* im stabilen u. metastabilen expandierten u. kondensierten fl. Zustand genauer untersucht. Die früheren Ergebnisse (C. **1931.** I. 1583) stimmen mit denen anderer Beobachter nicht überein. — Wenn ein fl. expandierter Film auf 40—20 Å²/Mol. zusammengedrückt wird, entsteht ein hohes Phasengrenzpotential, das mit der Zeit fällt. Während dieses Abfalls von ΔV ist der Film heterogen. Wenn man 4—5 Stdn. wartet, bei einer Filmfläche von 25 Å²/Mol., dann wird der Film homogen; beträgt die Fläche 38 Å², so bleibt der Film inhomogen. Die Experimente sprechen stark zugunsten der Annahme einer Micellarstruktur für den Film nach LANGMUIR (C. **1934.** I. 3038). Auf Grund einiger anderer Verss. kommen Vff. zu der Anschauung, daß neben der von LANGMUIR angenommenen KW-stoffadhäsion auch die Hydratation der Kette u. die Eigg. der polaren endständigen Gruppe wichtige Faktoren für die Existenz der metastabilen expandierten u. der kondensierten Fl.-Filme sind. (J. chem. Physics **2.** 144. März 1934. Cambridge, Engl., Lab. of Colloid Sci.) SKALIKS.

D. L. Talmud, *Liesegangsche Gasschichten.* Wenn vor dem Gelatinieren ein Gelatinesol mit der Lsg. eines Carbonates vermischt wird u. sodann nach der Gelatinierung das Gel in eine verd. Säurelsg. eintaucht, bilden sich in dem Gel Blasen von CO_2, die die Form von Linsen oder Scheiben haben. Der Vf. ist der Ansicht, daß die Ursache der Bldg. von scheibenförmigen Gasblasen derjenigen, die LIESEGANGsche Schichten hervorruft, vollkommen analog ist. Er nimmt an, daß bei der Diffusion der Säure in das sodahaltige Gel period. Schichten des nichtl. Gases gebildet werden. Die linsenförmige Gestalt der Blasen ist darauf zurückzuführen, daß sich die Elementarblasen der CO_2, für die eine kugelförmige Gestalt angenommen wird, in einer Fläche befinden, u. zwar in der Fläche des Diffusionsstromes der Säure. Diese Annahme wird auch durch die Beobachtung gestützt, daß Gele mit gekrümmter Oberfläche eine Blasenverteilung aufweisen, die dem von einer gekrümmten Fläche ausgehenden Diffusionsstrom entspricht. (Physik. Z. Sowjetunion **4.** 861—63. 1933. Leningrad, Lab. f. Oberflächenerscheinungen, Inst. f. chem. Physik.) JUZA.

Kurt Wohl, *Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung.* Eine Erwiderung. Vf. nimmt zu den Überlegungen von FREDENHAGEN (C. **1934.** I. 1173) Stellung u. kommt zu dem Schluß, daß sie von unwahrscheinlichen Voraussetzungen ausgehen, ferner keinen gangbaren Weg von diesen Voraussetzungen zu den zu erklärenden Erscheinungen zeigen u. im Widerspruch zur Thermodynamik bzw. zu empir. Gegebenheiten stehen. (Z. Physik **88.** 800—05. 5/5. 1934. Berlin, Phys.-chem. Inst. d. Univ.) ZEISE.

Karl Fredenhagen, *Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung.* II. In seiner Erwiderung auf die vorst. ref. Kritik von K. WOHL kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Die Kinetik wie die Thermodynamik führen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß Dampfdruckerniedrigungen u. osmot. Drucke nur auftreten können, wenn Wechselwrkgg. zwischen Lösungsm. u. Gelöstem vorhanden sind. 2. Die Annahmen, a) daß diese Wechselwrkgg. nach dem Massenwirkungsgesetz, b) nach dem Gesetz der konstanten u. multiplen Proportionen, im n. Falle also im Verhältnis 1 : 1, erfolgen u. c) daß der Dampfdruck einer Lsg. (im Gebiete der bei verd. Lsgg. eintretenden geringen Änderungen) der Anzahl der freien Moll. des Lösungsm. in der Vol.-Einheit proportional ist, ermöglichen sowohl auf kinet. wie auf thermodynam. Wege eine quantitative Berechnung der Dampfdruckerniedrigung u. des osmot. Druckes. 3. Die aufgestellte Theorie erklärt im besonderen, warum die beobachteten Dampfdruckerniedrigungen u. osmot. Drucke, abgesehen von dem Übergangsgebiet

sehr kleiner Lösungskräfte, von deren Größe unabhängig sind. 4. Auch BECKMANN, v. AUWERS u. PATERNO lehnen die Überdrucktheorie des osmot. Druckes ab u. halten die Berücksichtigung der spezif. Wechselwrkgg. zwischen Lösungsm. u. Gelöstem für notwendig. (Z. Physik **88**. 806—19. 5/5. 1934. Greifswald, Chem. Inst., Abt. f. physikal. Chemie.) ZEISE.

Kurt Wohl, *Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung.* II. Vf. bemerkt auf die vorst. ref. Erwiderung FREDENHAGENs, daß die vom Vf. vorgebrachten Argumente von FREDENHAGEN teils nicht diskutiert u. teils mißverstanden worden seien. Vf. hält seine Argumente voll aufrecht u. geht auf einige Stellen jener Erwiderung näher ein. (Z. Physik **88**. 820—22. 5/5. 1934. Berlin, Univ., Phys.-chem. Inst.) ZEISE.

T. N. Morris, *Wanderung von Wasserstoff durch Stahl.* Bei Korrosionsunterss. stellt der Vf. fest, daß beträchtliche Mengen von H durch Stahl hindurchdiffundieren. (Nature, London **133**. 217—18. 10. Febr. 1934. Cambridge, Low Temp. Res. Station.) JUZA.

N. S. Scheinker, *Über die Adsorption von Farbstoffen von verschiedenem Dispersitätsgrad.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit den drei Farbstoffen, Methylenblau, Krystallviolett u. Neutralblau, von bestimmtem Dispersitätsgrad, wurden Adsorptionsverss. ausgeführt. Die Pulveroberfläche wurde errechnet aus einer Adsorptionsmessung mit Methylviolett, für welches die zur Sättigung von 1 qcm erforderliche Menge bekannt ist ($1{,}83 \cdot 10^{-7}$ g). Die Messungen zeigten, daß molekulardisperse Farbstofflsgg. monomolekulare Adsorptionsschichten auf Glas bilden, während bei Vorhandensein von Aggregaten die Schichten monomicellar sind. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **4**. 865—70. 1933. Kaukasus, Physikal.-chem. Labor. d. pädagog. Inst.) GURIAN.

W. K. Markow, *Über den Einfluß der Dosierung von Ausgangsstoffen auf die Aktivität des Aluminiumhydroxyds.* Adsorptionsverss. mit Benzoldämpfen u. aus $Al_2(SO_4)_3$ hergestelltem Al-Hydroxydgel zeigen, daß das Adsorptionsvermögen des Al-Hydroxyds von der Menge des zur Fällung verwandten NH_3 abhängig ist, u. zwar wird die maximale Adsorption bei mittleren Konzz. erreicht. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] **8**. Wiss. Teil. 34—35. 1933. Ukrain. Inst. f. angew. physikal. Chemie, Lab. f. Katalyse u. anorgan. Kolloide.) GURIAN.

J. H. de Boer und **J. F. H. Custers**, *Über die Natur der Adsorptionskräfte.* Eine numer. Auswertung der von POLANYI u. LONDON für die VAN DER WAALSsche Adsorption angegebene Formel im Falle der Adsorption an Kohle ergibt zu niedrige Werte für die Adsorptionsenergie. Erst durch Berücksichtigung der Oberflächenstruktur u. Rauhigkeit erhält man die richtige Größenordnung. — An Oberflächen, die aus Ionen bestehen, werden Moll. mit peripher angeordneten Dipolen vorzugsweise elektrostat. gerichtet adsorbiert; so haften z. B. Phenolmoleküle mit ihrer OH-Gruppe elektrostat. an den Cl-Ionen einer NaCl-Oberfläche, während der Bzl.-Ring dieses Mol. vorwiegend durch VAN DER WAALSsche Kräfte mit der flachen Seite an der Oberfläche adsorbiert wird. Vff. weisen auf einige Kennzeichen dieser beiden Adsorptionsarten hin. (Z. physik. Chem. Abt. B. **25**. 225—37. April 1934. Eindhoven, Naturwiss. Lab. d. N. V. PHILIPS' Glühlampenfabriken.) ZEISE.

J. H. de Boer und **J. F. H. Custers**, *Lichtabsorptionskurven von adsorbierten Paranitrophenolmolekülen und deren Analyse.* Die Absorptionsspektren von Paranitrophenol, das an einer CaF_2-Oberfläche adsorbiert wird, deuten auf 2 Gleichgewichtszustände hin, bei denen 57 bzw. 95% der maximal adsorbierbaren Menge an der Oberfläche vorhanden sind. Jede gemessene Absorptionskurve läßt sich in 2 Teilkurven zerlegen; die eine davon entspricht adsorbierten Moll., deren Absorptionsspektrum durch elektrostat. Wechselwrkg. mit den Ionen der Oberfläche nach rot verschoben ist (α-Moll.), während die andere Teilkurve opt. unveränderten Moll. in der Oberfläche entspricht (β-Moll.). Bei Beginn der Adsorption werden zuerst α-Moll., später auch β-Moll. u. zuletzt fast nur noch β-Moll. adsorbiert. In der vollbesetzten Adsorptionsschicht sind ebensoviele α- wie β-Moll. vorhanden. Das Absorptionsspektrum der α-Moll. zeigt bei 370—360 mμ ein Maximum, bei 320—300 mμ ein Minimum u. bei noch kürzeren Wellenlängen einen Wiederanstieg. Die β-Moll. absorbieren wie n. Paranitrophenol, u. zwar im Maximum 3,5—4-mal so stark wie die α-Moll. Diese haften mit ihren OH-Dipolen an den F-Ionen u. ihre Bzl.-Ringe liegen parallel zur Oberfläche; das elektrostat. Feld des F-Ions setzt die Wrkg. des H-Ions der OH-Gruppe herab u. bewirkt so die Rotverschiebung des Absorptionsspektrums von 316 nach 370 mμ. An dieser ersten Schicht aus α-Moll. werden die β-Moll. in einer zweiten Schicht durch

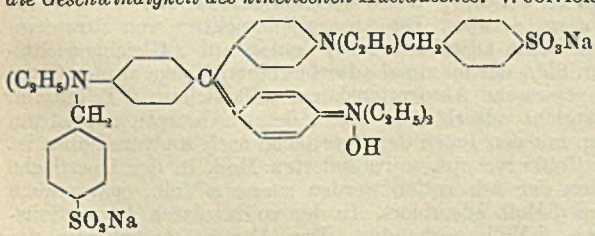
VAN DER WAALSsche Kräfte adsorbiert. (Z. physik. Chem. Abt. B. **25**. 238—50. April 1934. Eindhoven, Naturw. Lab. d. N. V. PHILIPS' Glühlampenfabriken.) ZEISE.

C. H. Bayley, *Die Adsorption von Schwefelwasserstoff an aktivierter Tonerde.* Vf. untersucht dynam. u. stat. die Adsorption von H_2S an akt. Al_2O_3 (Handelsware). Bei therm. Vorbehandlung des Adsorptionsmittels nimmt die adsorbierte H_2S-Menge zu bis zu einem Maximum bei einer Vorbehandlungstemp. von 550°. Eine auf 1000° erhitzte Probe zeigt etwa die gleiche Adsorption wie in nicht vorerhitztem Zustand. Der W.-Geh., der der maximalen Adsorption entspricht, scheint zwischen 1,4—1,1%, bezogen auf Ausgangs-Al_2O_3, zu liegen. (Canad. J. Res. **10**. 19—23. Jan. 1934. Ottawa, Nat. Res. Lab.) R. K. MÜLLER.

I. M. Kolthoff und **V. A. Stenger**, *Die Adsorption von Calcium und Kupfer aus ammoniakalischer Lösung durch Silicagel.* II. (I. vgl. C. **1932**. II. 2440.) Die Adsorption von $Ca(OH)_2$ allein u. von CuOH u. CaOH in Anwesenheit von NH_3 u. Ammoniaksalzen durch Silicagel, das in der früher beschriebenen Weise hergestellt worden ist, wird zu dem Zwecke untersucht, festzustellen, in welcher Form die Kationen an der Geloberfläche festgehalten werden. Das Gleichgewicht stellte sich bei den Verss. erst nach 10-tägigem Schütteln ein. Vff. führen dies auf die Bldg. von wl. Calciumsilicat in den Poren des Gels zurück, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit des Elektrolyten in das Innere des Gels vermindert wird. Die Adsorption von $Ca(OH)_2$ wird durch NH_3-Zusatz verstärkt, bis sie bei einer NH_3-Konz. von ca. 0,3-n. ein Maximum erreicht. Dies wird so erklärt: Das NH_3 bildet bei der Adsorption Ammoniumsilicat, das nach außen diffundiert u. so die Poren des Gels weitet; auf seinem Wege nach außen reagiert es mit $Ca(OH)_2$ zu dem wl. Silicat. — Durch Zugabe von großen Mengen Ammoniumsalz wird die Adsorption von Ca u. Cu am Gel stark vermindert. Aus einer verd. ammoniakal. Lsg. wird Cu als Komplexamminoion adsorbiert; an der Geloberfläche bildet es ein Silicat von der Zus. $Cu(NH_3)_2(H_2O)_2SiO_3$, das beim Stehen in $Cu(NH_3)(H_2O)_3SiO_3$ übergeht; bei der Elektrodialyse in W. verliert es das letzte NH_3-Mol. (J. physic. Chem. **38**. 475—86. April 1934. Minneapolis, Minnesota, School of Chem.) ZEISE.

Ettore Vallesi, *Über das Adsorptionsvermögen einiger Eisenhydrate.* Das von QUARTAROLI (C. **1934**. I. 359) dargestellte u. in seinen magnet. Eigg. untersuchte Fe^{II}-Fe^{III}-Hydrat wird hinsichtlich seines Adsorptionsvermögens für Na_3AsO_3 mit 4 anderen Fe-Hydraten verglichen. Es zeigt sich, daß das stark magnet. Hydrat im Adsorptionsvermögen dem nur schwach magnet. gewöhnlichen Hydrat unterlegen ist, daß also hoher magnet. Susceptibilität geringes Adsorptionsvermögen entspricht. Durch Oxydation des aus Fe^{II}-Salzlsg. gefällten Hydrats mit HNO_3 bei Siedehitze wird ein Prod. erhalten, das stärker adsorbiert als das aus einer Lsg. von krystallisiertem $Fe_2(SO_4)_3$ gefällte Hydrat. Vf. vermutet, daß hier ähnliche Beziehungen vorliegen wie bei der von VEIL (C. **1926**. I. 2220) beobachteten Erscheinung, daß gealterte Fe-Hydrate auch nach Auflsg. u. Wiederausfällung ihre magnet. Eigg. beibehalten. (Gazz. chim. ital. **64**. 161—68. März 1934. Camerino, Univ., Inst. f. allg. u. physik. Chemie.) R. K. MÜLLER.

I. M. Kolthoff, W. von Fischer und **Charles Rosenblum**, *Die Adsorption von Woolviolet (4 BN) durch Bleisulfat und der Einfluß des adsorbierten Farbstoffes auf die Geschwindigkeit des kinetischen Austausches.* Woolviolet 4 BN (Konst. nach Analysen der Vff. nebenstehend) hat vor den bisher zur Unters. der adsorbierenden Eigg. von $PbSO_4$ benutzten Farbstoffen einige Vorzüge: Sättigung der $PbSO_4$-Oberfläche bei kleinen Farbstoffkonzz. in der Lsg. u. günstige Löslichkeitseigg. des Pb-Salzes. — 1 ccm 0,5%ig. Farbstofflsg. gibt mit 5 ccm 0,01-n., nicht mit 0,005-n. $Pb(NO_3)_2$ einen Nd. — Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich in ungefähr 30 Min. ein. Sättigung der $PbSO_4$-Oberfläche ist bei 150 mg Farbstoff/Liter erreicht; Pb-Nitrat verschiebt zu kleineren, Na-Sulfat zu größeren Konzz. — Aus reinem W. wird zuerst mehr Farbstoff adsorbiert als aus $PbSO_4$-Lsg.; der Unterschied verschwindet nach längerem Schütteln. — HNO_3 steigert die Adsorption stark. — Der Farbstoff wird als Pb-Salz fixiert, das Na bleibt quantitativ in Lsg., es findet also Austausch von SO_4'' u. Farbstoffanion statt. — Die Erreichung



der Sättigung bei kleineren Konzz. aus $Pb^{\cdot\cdot}$-Lsg. erklärt sich durch Fällung des Pb-Salzes. — Woolviolet verzögert den kinet. Austausch zwischen Krystall u. Lsg., wie durch Verss. mit ThB-Zusatz gezeigt wird. — Bestst. der spezif. Oberfläche von $PbSO_4$ in 0,01-n. HNO_3 (Löslichkeit des $PbSO_4$ darin bei $24^0 = 2,77 \times 10^{-4}$ Mol/l) mit Hilfe von ThB lassen erkennen, daß starke Umkrystallisation des $PbSO_4$ stattfindet; Woolviolet verzögert auch diese sehr stark. — Die Messung der Sättigungskonz. von Woolviolet ergab, daß 2,40 mg = $1,8 \times 10^{18}$ Farbstoffionen von 1 g $PbSO_4$ adsorbiert werden; aus der spezif. Oberfläche des $PbSO_4$ (1,20 mg Pb/g $PbSO_4$) ergibt sich, daß $2,8 \times 10^{18}$ $Pb^{\cdot\cdot}$ u. SO_4'' in der Oberfläche sitzen, also pro Farbstoff 1,5 $Pb^{\cdot\cdot}$. (Bei Ponceau 6 $Pb^{\cdot\cdot}$/Farbstoffion.) — Aus saurer Lsg. werden sogar 1,5 Farbstoffionen/$Pb^{\cdot\cdot}$ adsorbiert, aber der Farbstoff wird von der Säure etwas angegriffen. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 832—36. 5/4. 1934. Minneapolis, Minn., School of Chem. of the Univ. of Minnesota.) LECKE.

L. M. Pidgeon und **A. van Winsen**, *Der Einfluß sorbierten Wassers auf die physikalischen Eigenschaften von Asbest und anderen Fasern mit besonderer Berücksichtigung der Resilienz.* (Vgl. C. **1933**. II. 3825.) Als Resilienz im weiteren Sinne bezeichnen Vff. den Betrag der Erholung nach Kompression der untersuchten Fasermasse ohne Rücksicht auf die Elastizitätsgrenze. Die Vol.-Änderung von Asbest, Baumwolle u. Wolle in trockenem Zustand u. bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden wird untersucht, indem das Material in eine von W. eingeschlossene Kugel eingebracht, mit Hg Druck aufgepreßt u. der im Gleichgewicht sich einstellende Druck bestimmt wird. Die so erhaltenen Vol.-Druckkurven werden einzeln u. vergleichend geprüft. Es zeigt sich, daß bei Asbest die Sorption von W. an der Faser die Oberfläche derart verändert, daß das Übereinandergleiten der Fasern erleichtert wird; hierdurch wird insbesondere die scheinbare D. erheblich erhöht u. die Resilienz herabgesetzt. Während Asbest nur um 10—15% seines Vol. komprimiert werden kann, wird Wolle durch denselben Druck um ca. 55%, Baumwolle trocken um 45%, feucht um 33% komprimiert. (Canad. J. Res. **10**. 1—18. Jan. 1934. Ottawa, Nat. Res. Lab.) R. K. MÜLLER.

B. Anorganische Chemie.

L. M. Dennis und **E. G. Rochow**, *Zelle zur Fluordarstellung.* Die von DENNIS, VEEDER u. ROCHOW (C. **1931**. II. 2845) beschriebene Elektrolysierzelle zur Fluordarst. wird durch Einschalten eines Zwischenrohres, das Verstopfung ausschließt, auch für höhere Stromstärken (10 Amp. mit 80% Stromausbeute) brauchbar gemacht. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 879. 5/4. 1934. Ithaca, N. Y., Dep. of Chem. Cornell Univ.) LECKE.

R. L. Mc Cleary und **W. Conard Fernelius**, *Oxydation der Telluride, Selenide und Sulfide des Natriums mit Sauerstoff in flüssigem Ammoniak.* Die Oxydation der Telluride, Selenide u. Sulfide des Na war bisher noch nicht systemat. untersucht worden. Fl. NH_3 ist als Medium für die Rkk. gut geeignet, weil die Substanzen darin leicht u. rein nach bekannten Methoden hergestellt werden können, bis auf die Monoverbb. gut l. sind u. keine solvolyt. Nebenrkk. erleiden. — Die Oxydation des suspendierten Na_2Te mit gasförmigem O_2 führt über l. purpurnes Na_2Te_2 u. l. dunkelrotes Na_2Te_4 zu einer unl. Mischung von wenig Te mit Na_2TeO_3 u. Na_2TeO_4. — Völlig analog führt die Oxydation von Na_2Se über lebhaft gefärbte Polyselenide zu Se, Selenit u. Selenat. — Bei der sehr langsam verlaufenden Oxydation des Na_2S treten keine Polysulfide auf; das weiße Endprod. enthält Sulfit u. Sulfat. — Na_2S_2 gibt fast quantitativ $Na_2S_2O_3$ neben wenig Sulfat; noch S-reichere Sulfide geben Thiosulfat neben wenig S. — Aus Lsgg. von S u. N_4S_4 in NH_3 wurde nach Oxydation hauptsächlich Thiosulfat erhalten. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 803—804. 5/4. 1934. Chem. Labor. Ohio Univ., Columbus, Ohio.) LECKE.

Gregory Paul Baxter und **Joseph Smith Thomas**, *Eine Revision des Atomgewichts von Caesium.* Nach ASTON u. anderen ist Cs ein Reinelement, dessen Atomgewicht sich zu 132,904 berechnet, während bis jetzt der Wert 132,81 gilt. Das Cs stammt aus amerikan. Pollucit. 3600 g $CsNO_3$ werden systemat. fraktioniert, ohne daß eine Spur Ekacaesium beobachtet werden kann. Reinigung über das Perchlorat u. das Dichlorojodid liefert verschiedene Proben mit ident. Atomgewicht (132,91). Das Chlorid wird im N_2- oder H_2-Strom mit u. ohne HCl-Zusatz geschmolzen u. in 0,08—0.10-n. Lsg. die zum Fällen notwendige Ag-Menge nephelometr. bestimmt. Spektroskop. ist kein anderes Alkali nachweisbar; RICHARDS kleinerer Wert 132,81

kann nur durch Verschiedenheit des Materials erklärt werden. Der von den Vff. gefundene Wert ist mit dem von Aston berechneten so gut wie ident. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1108—10. Mai 1934. Cambridge, Mass., Harvard Univ., T. Jeff. Coolidge jr. Memorial Lab.) W. A. Roth.

Bruno Ricca und **Pasquale Meduri**, *Neue Komplexe des Eisens. Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit des Paares n $FeCl_3$ + m H_3PO_4.* I. Bei Mischung verd. äquivalenter Mengen $FeCl_3$- u. H_3PO_4-Lsg. tritt Entfärbung ein, zugleich verschwindet die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Rk. mit KSCN. Leitfähigkeitsmessung an den Ausgangs- u. Endlsgg. im Konz.-Gebiet 0,02—0,2-molar bei verschiedenen Mischungsverhältnissen ergeben ein ziemlich scharfes Maximum der Leitfähigkeit beim Mischungsverhältnis $FeCl_3 : H_3PO_4$ = 1 : 1. Aus der gefundenen spezif. Leitfähigkeit (Grenzleitfähigkeit bei 0,001-molarer Konz. u. 18° 1,0800) kann darauf geschlossen werden, daß die Rk. nach:

$$FeCl_3 + H_3PO_4 = H_3[FeCl_3(PO_4)]$$

verläuft. Die Mischlsg. gibt mit $AgNO_3$ weiße Opalescenz; erst bei fortgesetztem Kochen oder Zusatz von A. im Überschuß scheidet sich ein voluminöser gelblicher Nd. aus, der durch Kochen mit n. HCl oder HNO_3 zers. werden kann u. der Formel $Ag_3[FeCl_3(PO_4)]$ entspricht. Bei der Neutralisation mit Alkali kann nur ein $H^{\cdot}$ der Komplexverb. durch Alkali ersetzt werden, ohne daß der Komplex zerstört wird. Der Komplex ist also nur in saurer Lsg. existenzfähig. (Gazz. chim. ital. **64**. 235—42. April 1934. Reggio Calabria, Chem. Prov. Lab.) R. K. Müller.

Lester W. Strock, *Eine krystallographische Untersuchung von Nitropentamminkobaltichlorid* $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$. Die Krystalle wurden aus Chloropentamminkobaltichlorid nach dem Verf. von Jorgensen (Z. anorg. allg. Chem. **5** [1894]. 168) dargestellt; bis zu einer Größe von 1 mm waren sie gut ausgebildet u. klar. Die goniometr. Vermessung führte auf die monoklin-hemimorphe Klasse C_s. Achsenverhältnis 0,8834 : 1 : 0,8215; β = 92° 08′. Bei anderer Aufstellung ist dieses Verhältnis mit früheren Werten in Übereinstimmung. Starke positive Doppelbrechung: $\gamma \sim c$, $\alpha \sim b$, $\beta \sim a$. Es wurden 2 verschiedene Zwillingsbldgg. beobachtet, welche beide die hemimorphe Symmetrie bestätigen. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A **1933**. 366—73. Nov.) Skaliks.

Gustav Tammann, *Das Verhalten des Poloniums und des Thoriums B zu anderen Metallen.* (Atti. Congresso naz. Chim. pura appl. **4**. 19—24. 1933. — C. **1932**. II. 2028.) G. Schmidt.

Selim Augusti, *Über die Doppelrhodanide von Quecksilber und Kobalt.* II. (I. vgl. C. **1934**. II. 214.) $Hg^{\cdot}$-Salzlsgg. geben mit $K_2Co(SCN)_4$ oder $(NH_4)_2Co(SCN)_4$ einen zunächst grauen, beim Stehenlassen oder Umrühren sich blaugrün färbenden Nd., der im Endzustand der Formel 4 HgSCN·$Co(SCN)_2$ bzw. $Hg_4[Co(SCN)_6]$ (I) entspricht; es existiert danach neben $[Co(SCN)_4]''$ noch ein weiteres Co-SCN-Komplexion $[Co(SCN)_6]''''$. Vf. nimmt an, daß der graue Nd. ein Zwischenprod., etwa 2 HgSCN + $Hg(SCN)_2$ + Hg, darstellt. Aus konz. Lsgg. von $HgNO_3$ u. KSCN wird ein Gemisch von $K[Hg(SCN)_3]$ u. Hg gefällt, das mit $Co(NO_3)_2$ die Verb. I liefert; letztere entsteht auch aus HgSCN u. $Co(SCN)_2$, $Co(NO_3)_2$ oder anderen Co-Salzen. Bei Eindampfen der Lsg. von I u. Stehenlassen scheidet sich ein krystalliner blauer Nd. von $Hg[Co(SCN)_4]$ (II) aus, offenbar nach $Hg_4[Co(SCN)_6] \longrightarrow Hg[Co(SCN)_4]$ + 2 HgSCN + Hg. I u. II sind mkr. gut unterscheidbar. Die Bldg. von I wird durch Essigsäure u. verd. HNO_3 nicht, wohl aber durch NH_3, Alkalihydroxyde, konz. HCl u. konz. HNO_3 verhindert; auch $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ u. $Pb^{\cdot\cdot}$ wirken der Rk. stark entgegen, aber nicht Fe. Die Rk. ist quantitativ für Hg, Empfindlichkeitsgrenze 1 ccm $^1/_{500}$-n. $Hg^{\cdot}$. Vf. beschreibt die Ausführung als Tüpfelrk. (Gazz. chim. ital. **64**. 169—75. März 1934. Bari, Univ., Chem. Inst.) R. K. Müller.

A. Oliverio, *Kaliumpermanganat und Quecksilberacetat.* (Vgl. C. **1934**. I. 523. 1298.) Im Anschluß an die früheren Verss. wird der Einfluß des Mischungsverhältnisses von $KMnO_4$ u. $Hg(C_2H_3O_2)_2$, der Temp. u. der Verdünnung auf die Art u. Menge des Nd. untersucht. Die beste Ausbeute wird bei $Hg(C_2H_3O_2)_2 : KMnO_4$ = 0,314 u. 50° erhalten. Zusatz von Essigsäure verhindert die Bldg. der Verb. Werden zur Entfernung der hydrolyt. gebildeten Essigsäure Marmorstückchen zugefügt, dann erfolgt zu schnelle Zers. des $Hg(C_2H_3O_2)_2$. Es werden Krystalle von dreierlei Formen unterschieden. Die Temp. der therm. Zers. der Krystalle hängt von der Erhitzungsgeschwindigkeit u. vom Alter der Krystalle ab. Bei ganz langsamem Erhitzen erfolgt die Zers. langsam u. stufenweise. In W. erfolgt anscheinend Zerlegung der Verb. in bas. Hg-Acetat u. $Hg(MnO_4)_2$. In verd. Säuren ist die Verb. in der Kälte l., bei Erhitzen mit H_2SO_4 (1 : 5)

bzw. HCl wird Geruch nach O_3 bzw. Cl_2 wahrgenommen. Mit KOH (10%ig) wird eine zuerst violette, dann grüne Lsg. erhalten, aus der HgO ausfällt. Aus der Analyse folgert Vf. die Strukturformel $Hg(MnO_4)_2 \cdot 2[Hg(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2HgO]$. (Rend. Seminar. Fac. Sci. R. Univ. Cagliari 3. 10—16. 1933.) R. K. MÜLLER.

A. Oliverio, *Übermangansäure und Quecksilbersalze.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Einw. elektrolyt. dargestellter $HMnO_4$ auf $HgCl_2$, $Hg(C_2H_3O_2)_2$ u. HgO untersucht. Während mit $HgCl_2$ u. Acetat keine Rk. bzw. eine Essigsäure enthaltende, einen Rückstand von HgO u. MnO_2 zurücklassende Lsg. erhalten wird, liefert die Rk. zwischen $HMnO_4$ u. HgO prismat. Krystalle, für die sich aus der Analyse die Formel $Hg(MnO_4)_2 \cdot 3HgO$ ergibt. (Rend. Seminar. Fac. Sci. R. Univ. Cagliari 3. 16—19. 1933.) R. K. MÜ.

P. C. Dave und **K. R. Krishnaswami**, *Die Löslichkeit von Silberchlorid.* Die nach verschiedenen Methoden gefundenen Löslichkeiten von AgCl in W. (sehr vollständige Literaturzusammenstellung) differieren mehr, als zu erwarten ist. Die Art der Herst. u. Behandlung scheint die Löslichkeit zu beeinflussen, außerdem scheiden einige Methoden aus. Ggw. von HNO_3 u. namentlich $NaNO_3$ erhöhen die Löslichkeit deutlich. — Vff. bestimmen die Löslichkeit neu (Leitvermögen des W. 1×10^{-6}). Das AgCl wird aus 0,01-n. $AgNO_3$- u. NaCl-Lsg. in der Kälte bei rotem Licht gefällt u. durch Dekantation gewaschen. Analysiert wird nephelometr. gegen eine Lsg. von bekanntem AgCl-Geh. (Reproduzierbarkeit 0,5%). Vff. messen zwischen 0 u. 50° in W., HNO_3 (0,1—1,0-n.), $NaNO_3$ (0,0001 bis Sättigung), KNO_3 u. NH_4NO_3 (0,1—1,0-n.) u. in Lsgg. von HNO_3 + Nitrat. In W. finden sie bei 0° 0,49, bei 18° 1,01, bei 25° 1,39, bei 50° $3,82 \times 10^{-5}$ Mol/Liter. Zusatz von HNO_3 erhöht die Löslichkeit wenig, KNO_3 u. NH_4NO_3 stärker u. fast gleich, $NaNO_3$ bedeutend. Für W. gilt die Formel $\log S = 0{,}01816 \cdot t - 0{,}318$. Für Nitratlsgg. steigt die Löslichkeit unregelmäßig (Knicke bei ca. 25°). — Die Leitfähigkeit der bei 25° gesätt. Lsg. ergibt $1{,}373 \times 10^{-5}$-n., in guter Übereinstimmung mit dem nephelometr. erhaltenen Wert ($1{,}388 \cdot 10^{-5}$). — Der Komplexitätsgrad des Silbers in den Alkalinitratlsgg. wird nach einer Formel von PINKUS u. BERKOLAIKO (C. **1930**. II. 2247) berechnet: er ist bei 25° am größten, steigt in $NaNO_3$-Lsgg. bei konstanter Temp. mit der Konz. des Nitrats u. ist für $NaNO_3$- weit größer als für KNO_3- u. NH_4NO_3-Lsgg. (J. Indian Inst. Sci. Ser. A. **16**. 153—65. 1933. Bangalore, Ind. Inst. of Sc., Dptmt. of gen. Chem.) W. A. ROTH.

M. L. Nichols, *Die Reduktion von Silbersalzen mit Hydroxylamin.* Zur Aufklärung der Vorgänge in photograph. Entwicklern untersuchten SHEPPARD u. MEES (Investigations on the theory of the photographic Process, London 1907, 140ff.) die Rk. von Hydroxylamin auf Silbersalze in verschiedenen Medien u. schlossen aus dem Verhältnis metall. Ag/verbrauchtes NH_2OH auf die Einzelrkk., ohne die entstehenden Gase zu analysieren. Vf. prüft durch Messung der Voll. u. Zus. der Gase die Richtigkeit der angegebenen Rk.-Schemata nach. — Die Red. von AgBr mit NH_2OH liefert stets N_2O u. N_2. Mit steigender Temp. u. Alkalikonz. steigt der Geh. an N_2O. — Der Zerfall des NH_2OH soll umgekehrt wie die Bldg. bei Red. der HNO_3 verlaufen:

$$2\,NH_2OH \rightleftharpoons H_6N_2O_2 \longrightarrow H_4N_2O_2 \longrightarrow H_2N_2O_2$$
$$\Downarrow \qquad\qquad \Downarrow$$
$$N_2 \qquad\qquad N_2O$$

N_2O stammt also aus dem Zerfall des Hyponitrits; N_2 aus dem Zerfall des intermediären Oxydationsprod. oder aus der Rk. zwischen NH_2OH u. $H_2N_2O_2$ nach:

$$H_2N_2O_2 + 2\,NH_2OH = 2\,N_2 + 4\,H_2O.$$

Alkali stabilisiert das Hyponitrit u. verhindert die Rk. zwischen NH_2OH u. $H_2N_2O_2$, vermehrt (vermindert) somit die Menge des N_2O (N_2). In Übereinstimmung damit läßt sich in stark alkal. Lsgg. nach Beendigung der Rk. mit AgBr Hyponitrit nachweisen. — Entsprechend der geringen OH'-Konz. tritt bei der Red. von ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. mit NH_2OH reiner N_2 auf. Die Auflsg. von Ag_2O in Na_2SO_3 u. NaOH gibt mit NH_2OH weniger Gas, aber von derselben Zus. wie AgBr. Dies rührt daher, daß auch das Sulfit in gekoppelter Rk. reduzierend wirkt. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 841—45. 5/4. 1934. Ithaca, N. Y., Departm. of Chem., Cornell Univ.) LECKE.

Traité de chimie. Métaux. Paris: Carus 1934. (284, 2 S.) 4°.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Victor Goldschmidt, *Betrachtungen zur krystallographischen Systematik.* (Beitr. Krystallogr. Mineral. **3**. 113—42. 1934. Heidelberg.) SKALIKS.

Martin Mehmel, *Feinbauliche Untersuchungen am Boracit.* (Vgl. C. **1934**. I. 2730.) An Hand von LAUE-Diagrammen wurden zunächst die Symmetrieverhältnisse beider *Boracitmodifikationen* untersucht. Der β-Boracit zeigt die Symmetrie V_h u. geht oberhalb 265° in die kub. Holoedrie über, so daß dem α-Boracit nur die Krystallklassen O, T'_d bzw. O_h zugeordnet werden können. — Mittels einer besonders konstruierten DEBYE-SCHERRER-Kamera wurde die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Temp. näher untersucht. Beim Umwandlungspunkt zeigte sich eine deutliche, mehr oder weniger sprunghafte Änderung der Gitterkonstanten. Die exakte Messung der Netzebenenabstände u. der Identitätsperioden an Krystallen verschiedener Vorkk. weist auf einen geringen morpholog. Effekt des Eisengeh. hin, derart, daß mit steigendem Eisengeh. die Gitterkonstanten etwas vergrößert werden. Der Elementarwürfel von *α-Boracit* mit einer Kantenlänge $a = 12{,}1$ Å enthält 4 Moll. $Cl_2Mg_6B_{14}O_{26}$. Die entsprechende Elementarzelle des *β-Boracits* mit den Achsen $a = 17{,}07$, $b = 17{,}07$ u. $c = 12{,}07$ Å enthält 8 Moll. Als wahrscheinliche Raumgruppen ergeben sich für den β-Boracit C_{2v}^{12} bzw. C_{2v}^{14}, für den α-Boracit T_d^5 oder T_d^2. — Die Diskussion der Struktur des α-Boracits in der Raumgruppe T_d^5 führte zu keiner befriedigenden Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Intensitäten. Auch eine Struktur in T_d^2 ist auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials nicht sehr wahrscheinlich, so daß damit gerechnet werden muß, daß der α-Boracit entweder eine einfache Translationsgruppe bzw. tetartoedr. Symmetrie mit feiner Zwillingslamellierung hat, oder daß seine chem. Zus. nicht konstant ist. — Nach den bisherigen Unterss. läßt sich jedoch vermuten, daß der Boracit eine Gerüststruktur bildet, derart, daß in ein B-O-Gerüst von der Formeleinheit $[B_7O_{13}]^{-5}$ abwechselnd Cl- u. Mg-Ionen eingelagert sind. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **88**. 1—25. Mai 1934. Leipzig, Inst. f. Mineralogie u. Petrographie d. Univ.) SKALIKS.

Linus Pauling und **Sidney Weinbaum**, *Die Krystallstruktur von Enargit, Cu_3AsS_4.* Auf Grund von LAUE- u. Schwenkaufnahmen wird eine rhomb. Elementarzelle mit den Abmessungen $a = 6{,}46$, $b = 7{,}43$ u. $c = 6{,}18$ Å bestimmt ($\pm 0{,}02$ Å), sie enthält 2 Moll. Cu_3AsS_4. Raumgruppe C_{2v}^7 ($P\,n\,m$). Die Struktur ist derjenigen von Wurtzit weitgehend ähnlich; jedes As-Atom u. jedes Cu ist von 4 S-Atomen im Abstand $2{,}22 \pm 0{,}03$ Å bzw. $2{,}32 \pm 0{,}03$ Å in tetraedr. Anordnung umgeben. Die AsS_4-Gruppen sind abgesondert, d. h. sie haben keine S-Atome gemeinsam; die Substanz kann also als Cuprosulfarsenat angesehen werden. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **88**. 48—53. Mai 1934. Pasadena, Calif. Inst. of Technol.) SKALIKS.

Robert Robertson, **J. J. Fox** und **A. E. Martin**, *Zwei Typen des Diamanten.* Unter einer Anzahl von Diamanten wurde einer beobachtet, der im Gegensatz zu den übrigen die Absorptionsbande bei 8 μ im Ultraroten n i c h t zeigte u. auch zwischen λ 3000—λ 2250 ultraviolettdurchlässig war, wo die anderen absorbieren. Bei weiterer Suche wurden dann unter etwa 300 Krystallen im ganzen 5 gefunden, die dasselbe Verh. zeigten. Alle untersuchten Krystalle waren farblos, nur einige des gewöhnlichen Typs („Typ I") waren schwach gelblich. Die ultraviolett- u. ultrarotdurchlässigen Krystalle („Typ II") haben eine feine Lamellarstruktur parallel der Oktaederfläche u. sind besser opt. isotrop als Krystalle vom Typ I. Die Röntgenunters. ergab dasselbe Interferenzbild, aber aus der Intensitätsverteilung ist auf eine stärker ausgeprägte Mosaikstruktur bei II zu schließen. D., Brechungsindex u. DE. sind bei beiden Typen dieselben, ebenso stimmt das RAMAN-Spektrum überein. Die Beugung von Elektronen wurde am Fluorescenzschirm beobachtet: Interferenzpunkte u. KIKUCHI-Linien, bei beiden Typen ohne merkliche Unterschiede. — Das *Ultrarotspektrum* wurde genauer untersucht, da die in der Literatur vorliegenden Angaben nicht ganz übereinstimmend sind. Die früher (vgl. C. **1928**. II. 1976) benutzte Apparatur ist in einigen Teilen verbessert worden. Diamant vom Typ I hat 3 deutlich begrenzte Absorptionsgebiete; Diamant vom Typ II hat 2 solcher Gebiete, die Bande bei 8 μ fehlt. Sonst sind die Spektren vollkommen übereinstimmend. Bei der Temp. der fl. Luft wurde keine merkliche Änderung der Absorption gefunden. — Das *Ultraviolettspektrum* vom Typ I ist gek. durch vollständige Absorption jenseits λ 3000 u. ein Bandensystem, kurz vor dem Gebiet vollständiger Absorption, das bei — 170° bestehen bleibt. Typ II hat vollständige Absorption jenseits λ 2250 u. kurz vor diesem Gebiet eine schwache Absorptionszone mit Banden, die bei — 100° verschwinden. — Es werden dann die verschiedenen Schwingungsformen der C-Atome im Diamantgitter diskutiert u. die

Frequenz der C—C-Bindung wird berechnet. Die spektral ausgedehntere Absorption der Krystalle des Typus I im Ultrarot u. Ultraviolett wird auf Energieniveaus zurückgeführt, die durch Spannungszustände im Gitter erzeugt sind (opt. Anisotropie der Krystalle!). — Die photoelektr. Empfindlichkeit der beiden Diamantarten wurde genauer untersucht. Die meisten Krystalle geben einen Photostrom bei Anlegen einer Hilfsspannung, einige Krystalle vom Typ II jedoch schon ohne diese Spannung. Die leichtere Ablösbarkeit der Photoelektronen wird mit der Mosaikstruktur in Zusammenhang gebracht. Licht der Wellenlänge λ 2300 wirkt aktivierend. (Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A **232**. 463—535. 27/3. 1934.) SKALIKS.

K. H. Scheumann und **W. Lüdke**, *Über Hornblendesynthesen bei niederen Drucken.* (Vgl. C. **1933**. I. 1597.) Die Synthese der Hornblenden gelang ohne Anwendung von Überdruck mit Gasen als Mineralisatoren, wie CO_2, NH_3-Verbb., WO_3, Verbb. des F u. W, welche bei der therm. Behandlung frei werden. Es wurden die Tremolite aus Silicofluoriden u. Bicarbonaten, welche mit SiO_2-Gelen zu Pastillen gepreßt waren, durch therm. Behandlung bis maximal 900° in Form feiner asbestähnlicher Hornblendenädelchen erhalten. Durch DEBYE-Diagramme u. Analyse konnte die Identität der Rk.-Prodd. mit dem natürlichen Tremolit nachgewiesen werden. (Ber. Verh. sächs. Akad. Wiss. Leipzig, math.-phys. Kl. **85**. 273—78. 1933.) ENSZLIN.

Simonne Caillère, *Über das Weißglühen einiger Serpentine nach ihrer Entwässerung.* Die in einer früheren Arbeit (vgl. C. **1933**. I. 3913) als α-Antigorite bezeichneten Mineralien wurden im Vakuum bei 650° bis 720° entwässert. Der Gewichtsverlust betrug konstant 14,08%. Erhitzt man diese so entwässerten Antigorite im Pt-Tiegel, so tritt bei 810° plötzlich ein Aufleuchten des Pulvers ein, welches nur langsam abklingt u. von einer Farbänderung von gelblich nach ziegelrot begleitet ist. Dies Verh. zeigen alle α-Antigorite u. die Gesteine mit α-Antigorit als Hauptbestandteil. Es läßt sich auch durch Calcinieren des ursprünglichen Mineralpulvers hervorrufen. u. scheint eine weitgehende Veränderung in der Struktur zur Folge zu haben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1354—56. 9/4. 1934.) ENSZLIN.

Ernest E. Wahlstrom, *Ein ungewöhnliches Vorkommen von Asbest.* Der Asbest wurde in einer gebänderten Bruchspalte neben Cu-haltigem Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende, Calcit, Feldspat, Quarz u. Pyroxenen gefunden. Er ist grau, sehr feinfaserig. Nach der Analyse hat er die Zus. $3\,(Na_2, K_2)O \cdot CaO \cdot 10\,(Mg, Fe)O \cdot (Fe, Al)_2O_3 \cdot 20\,SiO_2$ mit dem hohen Geh. von 8,09% Na_2O. Er gehört zu den Alkaliamphibolen u. scheint aus wss. Lsg. abgeschieden zu sein. (Amer. Mineralogist **19**. 178—80. April 1934.) ENSZ.

B. Goßner und **E. Reindl**, *Über die chemische Zusammensetzung titanhaltiger Silicate, insbesondere von Astrophyllit.* Der Melanit von Magnet Cove, Arkansas, hat entgegen früheren Angaben nicht mehr TiO_2 als die n. Melanite (4,31% TiO_2). D. 3,804. Der Astrophyllit ist ein Abkömmling der Reihe $(Si_2O_7)^{6-}$ u. hat die Grundformel $[Si_2O_7]_2[(Ti, Zr)\,(OH, F)_2]\,(Fe, Mn)_4(K, Na)_2$, wobei geringere Vertretungen wirksam sein können, wie $AlFe^{III} \longrightarrow SiFe^{II} + TiFe^{II}$ u. $Fe^{III}H \longrightarrow Fe_2^{II}$. Stärker ist der Eintritt von H für Alkali u. auch noch für Me^{II}. Der rhomb. Elementarkörper hat die Konstanten $a = 11{,}70$ Å, $b = 5{,}40$ Å u. $c = 21{,}10$ Å u. enthält 4 Moll. der oben angegebenen Zus. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont. Abt. A **1934**. 161—67.) ENSZLIN.

E. Vadasz, *Bemerkungen zu den Bauxitvorkommen der Insel Amorgos.* Das Bauxitvorkommen auf der Insel Amorgas gehört demselben geolog. Horizont an, wie die anderen griech. Bauxite. Der durch Schürfung aufgeschlossene Erzvorrat beträgt einige 100 000 Tonnen. Der Bauxit hat die Zus. 55 bis 63 Al_2O_3, 3,3 bis 9,3 SiO_2, 16,7 bis 25,5 Fe_2O_3, 2,2 bis 2,9 TiO_2 u. 10,9 bis 12,5 H_2O. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont. Abt. A **1934**. 182—85.) ENSZLIN.

Juana Cortelezzi, Hans Himmel und **Robert Schroeder**, *Bixbyit von Patagonien.* Krystallograph. Beschreibung von Bixbyitkrystallen von einem neuen Fundpunkt in Patagonien. Die Krystalle sind regulär u. können in 3 Typen eingeteilt werden. Bei Typ 1 ist der Würfel, bei Typ 2 das Ikositetraeder vorherrschend, während bei Typ 3 beide Formen im Gleichgewicht sind. Aus der Streifung der Spaltflächen ist auf eine feine Zwillingslamellierung zu schließen, welche bei dem Modifikationswechsel hervorgerufen wurde, so daß der Bixbyit als pseudoregulär zu betrachten ist. (Zbl. Mineral., Geol. Paläont. Abt. A **1934**. 129—35.) ENSZLIN.

Jacques de Lapparent, *Zusammensetzung und Entstehung des Leverrierits.* Die sich widersprechenden Angaben verschiedener Forscher, wonach das Mineral Leverrierit ein wasserreicherer u. sehr K_2O-armer Muskovit einerseits u. andererseits nach der röntgenograph. Unters. ident. mit dem Kaolinit sein soll, gelang es insofern in Einklang

zu bringen, als nachgewiesen werden konnte, daß in den fraglichen Gesteinen Muskovit u. Kaolinit gegenseitig regelmäßig orientiert auftreten. Durch die Epitaxie ist der Kaolinitbestandteil gegenüber dem n. Kaolinitgitter etwas verändert u. zwar ist eine etwas dichtere Packung der Atome vorauszusehen. Der Leverrierit ist demnach nicht als selbständiges Mineral, sondern als epitax. Gebilde von Kaolinit u. Muskovit zu betrachten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 669—71. 12/2. 1934.) Enszlin.

P. Piepoli, *Mikroskopische Untersuchung einiger Mineralien aus den silberführenden Gängen von Sarrabus (Sardinien)*. Die Gänge sind vom Typus Freiberg u. Andreasberg. Es werden einige bis jetzt in Sarrabus noch nicht entdeckte Mineralien, nämlich Pyrrhotit, Berthierit, Rammelsbergit u. Safflorit, beschrieben. (Bull. Soc. franç. Minéral. **56**. 277—302. 1933.) Enszlin.

M.-E. Denaeyer, *Über die chemisch-mineralogische Zusammensetzung der basischen, intrusiven oder metamorphen Gesteine von Kasai (Belgisch-Kongo)*. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 956—58. 5/3. 1934.) Enszlin.

J. Barthoux, *Mineralogische Notizen über Afghanistan*. Beschreibung einiger Mineralien metamorphosierter Gesteine. (Bull. Soc. franç. Minéral. **56**. 324—34. 1933.) Enszlin.

Tsutomu Ogura, *Einige Ganggesteine aus der Süd-Mandschurei*. (Mem. Ryojun Coll. Engng. **6**. 155—75. 1933.) Enszlin.

Duncan Stewart jr., *Die Petrographie einiger antarktischer Gesteine*. An 20 verschiedenen Gesteinen werden Vergleiche mit Hilfe der quantitativen mkr. u. der volumetr., chem.-mineralog. Methode zur Best. des Mineralbestands angestellt u. dabei 14 neue Analysen antarkt. Gesteine angegeben. Im allgemeinen ist die Übereinstimmung beider Methoden befriedigend, häufig müssen jedoch bei der volumetr. Methode Feldspäte besonders bestimmt werden. (Amer. Mineralogist **19**. 150—60. April 1934.) Enszlin.

A. N. Winchell, *Gibt es granitische und basaltische Schalen in der Erde?* Von den Geologen wird in neuerer Zeit immer mehr die Ansicht vertreten, daß die Oberfläche der Erde im allgemeinen aus einer dünnen u. unvollständigen Schicht von Sedimenten über einer dickeren, aber auch unvollständigen Granit- u. Gneißschale besteht, unter der wahrscheinlich eine noch dickere u. geschlossene Basaltschicht lagert. Vf. zählt eine Reihe von Tatsachen u. Gründen auf, die diesen Aufbau der Erdoberfläche erklären u. sogar fordern. (Science, New York [N. S.] **79**. 32—33. 12/1. 1934. Univ. of Wisconsin.) Skaliks.

P. L. Dravert, *Meteoritsteinschauer in der Nachbarschaft des Dorfes Kuznetzovo, Westsibirien am 26. Mai 1932*. Beschreibung des Niederganges des umfangreichsten Steinmeteoritschauers, welcher bis jetzt in Sibirien beobachtet wurde. Bis jetzt wurden davon 8 Stücke im Gesamtgewicht von 23 kg gefunden. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **23**. 509—12. März 1934.) Enszlin.

Harold Jeffreys, *Größe der meteorischen Ablagerungen*. Unter gewöhnlichen Umständen werden an einer gegebenen Stelle der Erde etwa 3 Meteoriten pro Stde. beobachtet. Sie sind auf eine Entfernung von mindestens 100 km sichtbar, u. ihre M. dürfte in der Nähe von $6 \cdot 10^{-3}$ g liegen (Lindemann u. Dobson, Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **102** [1922]. 419). Hieraus berechnet Vf. unter Annahme der D. 3 eine Ablagerungsschicht von $2 \cdot 10^{-17}$ cm/Stde. oder $2 \cdot 10^{-5}$ cm in 100 Millionen Jahren. Meteoritenschwärme dürften höchstens auf die doppelte Schichtdicke führen. Die meteor. Ablagerungen sind also insgesamt so gering, daß sie sogar in mit dem Erdalter vergleichbaren Zeiten nicht merklich sind. (Nature, London **132**. 934. 16/12. 1933. Cambridge, St. John's Coll.) Skaliks.

O. Bottini, *Die Vesuvgegend. Chemisch-geoagrologische Untersuchung. — Die Hochzone*. (Ann. Speriment. agrar. **12**. 7—56. 1 Karte. 1933. Portici, Landw. Hochschule, Lab. f. landw. Chemie. — C. **1933**. II. 113.) R. K. Müller.

Adolf Pabst, *Die Messung von Fließstrukturen*. Aus der Orientierung der Feldspäte u. Augite in einem Latit-Magma können Schlüsse auf die Fließrichtung des fl. Magmas gezogen werden. (Amer. Mineralogist **19**. 137—43. April 1934.) Enszlin.

D. Organische Chemie.

Arnold Weissberger und **Rudolf Haase**, *Die Cannizzarosche Reaktion*. Vor kurzem (C. **1933**. I. 1425) war festgestellt worden, daß eine Beziehung zwischen der Oxydationsgeschwindigkeit der α-Ketole u. den *K*-Werten der entsprechenden Säuren

besteht. Vff. haben eine weitere Beziehung zwischen dem Verlauf der CANNIZZAROschen Rk. bei aromat. Aldehyden u. den *K*-Werten der entsprechenden Säuren aufgefunden. Je größer *K*, um so schneller verläuft die Rk. Nur bei o-substituierten Aldehyden ist die Rk. langsamer, als man nach den *K*-Werten erwarten sollte, vermutlich infolge ster. Hinderung. (J. chem. Soc. London **1934**. 535—36. April. Oxford, Univ.) LB.

Sébastien Sabetay und **Léon Palfray**, *Ausdehnung der Cannizzaroschen Reaktion auf die aliphatischen und arylaliphatischen Aldehyde.* (Vgl. C. **1932**. II. 257.) Vff. zeigen, daß die CANNIZZAROsche Rk. viel allgemeiner ist, als man bisher angenommen hat, denn sie läßt sich mit in α mono-, di- u. trisubstituierten, aliphat. oder arylaliphat., linearen oder verzweigten, gesätt. oder ungesätt. Aldehyden verwirklichen. Obwohl sie in gewissen Fällen nicht ganz quantitativ verläuft, kann sie doch zu analyt. Zwecken verwendet werden. Man kocht 0,5—1,5 g Aldehyd mit 25 ccm 0,5-n. benzylalkoh. KOH auf dem Sandbad, gibt nach Erkalten 50 ccm A. zu u. titriert mit 0,5-n. H_2SO_4 u. Phenolphthalein zurück. Daneben wird ein blinder Vers. ohne Aldehyd ausgeführt u. bei der Berechnung berücksichtigt, ebenso wie die ursprüngliche Acidität des Aldehyds. Vff. haben ihre Resultate durch Best. der Aldehyde mittels NH_2OH, HCl in Ggw. von Bromphenolblau kontrolliert. Ohne KOH keine, mit äthylalkoh. KOH sehr unvollständige Rk. Verharzung tritt nie ein, höchstens schwärzliche Färbung bei den phenol. Aldehyden u. beim Furfurol; hier ist der Farbumschlag daher nicht wahrzunehmen. Für die aliphat. Aldehyde wurde nichts Anormales festgestellt; nur α-disubstituierte Aldehyde (Methylnonylacetaldehyd u. Citral) gaben keine höheren Werte als 60%. Andererseits liefern Zimt- u. α-Alkylzimtaldehyde Werte von weit über 100%, weil sie an der Doppelbindung gespalten werden u. beide Spaltaldehyde die CANNIZZAROsche Rk. erleiden, der Acetaldehyd allerdings wegen seiner Flüchtigkeit unvollständig. — Die CANNIZZAROsche Rk. kann unter diesen Bedingungen zur Darst. sonst schwer zugänglicher Alkohole dienen. Vff. haben durch 2-std. Kochen von 34 g Hydroxycitronellal mit 400 ccm 0,5-n. benzylalkoh. KOH neben höchst viscosen, hochsd. Prodd. 7 g reines *Hydroxycitronellol*, $C_{10}H_{22}O_2$, erhalten, sehr viscos, geruchlos, bitter u. brennend schmeckend, Kp.$_{15}$ 156°, D.$^{20}_{20}$ 0,935, n_D^{20} = 1,4610, M_D = 51,1 (ber. 51,43). — Zahlreiche Beispiele von Aldehydbestst. im Original. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1513—15. 23/4. 1934.) LINDENBAUM.

E. W. R. Steacie und **R. D. Mc Donald**, *Die thermische Zersetzung von gasförmigem Methyljodid.* In einem leeren Pyrexkolben zers. sich CH_3J in meßbarer Menge oberhalb 450°, wobei der Druck um 17—19% zunimmt. Es wird viel C abgeschieden u. J gebildet. In einem mit Pyrexglaspulver beschickten Kolben trat oberhalb 450° eine Druckabnahme von ca. 10% ein. Verss. bei 435 u. 400° zeigten erst Druckzunahmen von ca. 10%, dann Abnahme. Die Rk. ist zu komplex, um verwertet werden zu können. (Canad. J. Res. **10**. 591. Mai 1934. Montreal [Canada], MC GILL-Univ.) LINDENBAUM.

S. Glasstone und **A. Hickling**, *Darstellung von Äthan.* (Vgl. C. **1934**. I. 2575.) Nach einer Angabe von SCHÜTZENBERGER (1865) soll durch Erwärmen von Acetanhydrid mit überschüssigem BaO_2 ein aus 2 Vol. CO_2 u. 1 Vol. C_2H_6 bestehendes Gas entstehen, was jedoch DARLING (1868) nicht bestätigen konnte. Vff. haben verschiedene BaO_2-Proben mit Acetanhydrid oder Eg. allein u. mit Gemischen beider, mit u. ohne W., zur Rk. gebracht, aber in keinem Falle CO_2 u. C_2H_6 als Hauptprodd. erhalten. DARLINGS Beobachtung, daß die Rk. oft äußerst heftig verläuft, wurde bestätigt. Als bei einem Vers. ein äquimolares Gemisch von Acetanhydrid, Eg. u. W. zu überschüssigem wasserfreiem BaO_2 gegeben wurde, entwickelte sich unter sehr heftiger Rk. ein Gas von folgender Zus.: CO_2 65,9, O_2 6,1, 1,6, CH_4 12,0, C_2H_6 6,1%. Dieses Resultat konnte aber nicht reproduziert werden. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**. 512. 8/6. 1934. Sheffield, Univ.) LINDENBAUM.

Donal T. Flood und **George Calingaert**, *Hexamethyläthan.* (Vgl. WITHMORE u. Mitarbeiter, C. **1933**. II. 2807.) Dasselbe kann aus tert.-C_4H_9Cl u. tert.-C_4H_9MgCl dargestellt werden. Unter Bedingungen, welche die höchsten Ausbeuten an tert.-C_4H_9MgCl liefern, entsteht am wenigsten $(CH_3)_3C\cdot C(CH_3)_3$. Die höchsten Ausbeuten (10%) werden erhalten, wenn man das Mg in die äth. C_4H_9Cl-Lsg. einträgt. Die Hauptrk.-Prodd. sind Isobuten u. Isobutan; wird die Temp. des Gemisches unter dem Kp. (bei 10—15°) gehalten, so di- u. polymerisiert sich das Isobuten weitgehend. Außerdem bildet sich wenig eines gesätt. KW-stoffes, wahrscheinlich 2,2,4-Trimethylpentan. Genaue Beschreibung des Verf. im Original. Mehrmals aus Ä. umkrystallisiertes $(CH_3)_3C\cdot C(CH_3)_3$ zeigte F. 100,7—101,4°. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1211—12. Mai 1934. Detroit [Mich.], Ethyl Gasoline Corp.) LINDENBAUM.

W. Kiessling, *Über die Synthese der Dioxyacetonphosphorsäure.* Die Veranlassung zu der Synthese war die Entdeckung einer als Abbauprod. phosphorylierter Zucker auftretenden, von Glycerinaldehydphosphorsäure abweichenden Triosephosphorsäure durch Meyerhof u. Lohmann (C. **1934**. I. 3352). Die mit Hilfe von Äthylmetaphosphat dargestellte Dioxyacetonphosphorsäure von Langheld (Ber. dtsch. chem. Ges. **45** [1912]. 1125) ist ein Gemisch aus mindestens 2 Körpern von verschiedener Hydrolysierbarkeit u. enthält wahrscheinlich 10—15% Dioxyacetonphosphorsäure (I). Die Synthese von I gelang durch Phosphorylierung von Dioxyaceton nach E. Fischer u. Pfähler (Ber. dtsch. chem. Ges. **53** [1920]. 106). Bei 0—10° setzen sich ca. 80% des angewandten $POCl_3$ zu Diphosphorsäure um, bei —15° bis —20° erhält man fast nur I. Die Diphosphorsäure ist in saurer u. wahrscheinlich auch in alkal. Lsg. sehr unbeständig u. wurde deshalb nicht isoliert. Mit 1-n. NaOH bildet die Disäure im Gegensatz zur Monosäure kein anorgan. Phosphat, was zur Analyse der Gemische benutzt wurde. Die Existenz der Diphosphorsäure ergibt sich aus der Hydrolysekurve. Unterbricht man die Hydrolyse nach kurzer Zeit, so findet man nur I u. anorgan. Phosphat; man kann dieses Verh. zur Reinigung von Gemischen benutzen. — I wurde in Form der Ca- u. Ba-Salze isoliert. Diese sind unbeständiger als die Salze der Glycerinaldehydphosphorsäure u. zerfallen langsam in Phosphat u. Polymerisations- u. Kondensationsprodd. Die Salze der Bisulfitverb. sind beständiger. — Gegen 1-n. HCl bei 100° u. gegen 1-n. NaOH bei 15—20° verhält sich I wie Glycerinaldehydphosphorsäure. HCl spaltet in Phosphat u. *Methylglyoxal*; die Hydrolysekurve stimmt mit der der Glycerinaldehydphosphorsäure gut überein. NaOH spaltet in Phosphat u. *Milchsäure*. Unterschiede gegenüber dem Isomeren bestehen im Verh. gegen J u. Br; J wirkt überhaupt nicht ein, beim Behandeln mit Br sind nach 5 Tagen 82% unverändert, während Glycerinaldehydphosphorsäure vollständig oxydiert wird. Mit Dinitrophenylhydrazin erhält man überwiegend Methylglyoxalosazon. Die Eigg. sprechen für eine Identität mit der Triosephosphorsäure von Meyerhof u. Lohmann; dies gilt auch für das biol. Verh. — *Dioxyacetonphosphorsaures Ca*, $C_3H_5O_6PCa + {}^1/_2\,H_2O$, durch Umsetzung von Dioxyaceton mit $POCl_3$ in wasserfreiem Chinolin bei —15 bis —20°, Zufügen von 25%ig. Ca-Acetatlsg. u. Abstumpfen mit NaOH. Entfernung von Diphosphorsäure durch fraktionierte Hydrolyse mit verd. HCl (bei > 30%) oder durch Auflösen in 2-n. HCl u. Ausfällen der Disäure mit A. (bei < 30%). Das so erhaltene Prod. enthält noch 10—15% anorgan. Phosphat, ist aber für biol. Arbeiten rein genug. Es ist meist amorph, zers. sich teilweise beim Auflösen in W. u. ist im Vakuum bei 0° nur wenige Tage haltbar. Gleiche Eigg. zeigt das über das *Ca-Salz der Bisulfitverb.*, $C_3H_5O_6PCa \cdot HSO_3 \cdot {}^1/_2\,Ca$ dargestellte *Ba-Salz*, $C_3H_5P_6PBa$. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 869—74. 9/5. 1934. Heidelberg, Kaiser Wilh.-Inst. für medizin. Forschung.) Og.

R. Merckx und **P. Bruylants**, *Die α-Bromnitrile.* Die gesätt. linearen Nitrile reagieren in Ggw. von Katalysatoren, am besten S, sehr leicht mit Br u. liefern die *α-Bromnitrile* mit Ausbeuten von 85—95%. Nur die beiden ersten Glieder, Aceto- u. Propionitril, konnten nicht zur Rk. gebracht werden; die Substitution scheint um so leichter zu erfolgen, je höher die C-Zahl ist. Man erhitzt das Nitril mit einer Prise S auf dem W.-Bad auf ca. 100°, gibt einige Tropfen Br zu, erhitzt, falls nötig, bis zur Entfärbung über freier Flamme, gibt das weitere Br (1,1 Mol.) sehr schnell zu, dest. u. rektifiziert im Vakuum. Obwohl diese Nitrile sehr gut dest., können sie nicht ganz rein erhalten werden, da stets eine geringe HBr-Abspaltung eintritt, besonders bei den C-reicheren Gliedern. Die Konstanten können daher nur angenähert gegeben werden. — $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CN$, Kp.$_{20}$ 65,0—65,2°, D.$^{20}_4$ 1,4657, n^{20} für α, β, γ = 1,4622, 1,4721, 1,4780, M_α = 27,76 (ber. 28,11). — $C_3H_7 \cdot CHBr \cdot CN$, Kp.$_{10}$ 67,1—67,3°, D.$^{20}_4$ 1,3782, n^{20} für α, β, γ = 1,4618, 1,4716, 1,4775, M_α = 32,30 (ber. 32,71). — $C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CN$, Kp.$_{10}$ 82,3—82,5°, D.$^{20}_4$ 1,3095, n^{20} für α, β, γ = 1,4621, 1,4718, 1,4776, M_α = 36,96 (ber. 37,31). — $C_5H_{11} \cdot CHBr \cdot CN$, Kp.$_{10}$ 96,4—96,6°, D.$^{20}_4$ 1,2456, n^{20} für α, β, γ = 1,4615, 1,4708, 1,4765, M_α = 41,90 (ber. 41,90). — $C_6H_{13} \cdot CHBr \cdot CN$, Kp.$_{10}$ 112,1—112,3°, D.$^{20}_4$ 1,2114, n^{20} für α, β, γ = 1,4625, 1,4716, 1,4772, M_α = 46,35 (ber. 46,50). — $C_7H_{15} \cdot CHBr \cdot CN$, Kp.$_{10}$ 125,4—125,6°, D.$^{20}_4$ 1,1714, n^{20} für α, β, γ = 1,4624, 1,4715, 1,4769, M_α = 51,21 (ber. 51,10). — $C_8H_{17} \cdot CHBr \cdot CN$, Kp.$_{10}$ 138,9—139,1°, D.$^{20}_4$ 1,1429, n^{20} für α, β, γ = 1,4626, 1,4717, 1,4771, M_α = 55,88 (ber. 55,70). — $C_9H_{19} \cdot CHBr \cdot CN$, Kp.$_{10}$ 152,5—152,7°, D.$^{20}_4$ 1,1202, n^{20} für α, β, γ = 1,4635, 1,4726, 1,4774, M_α = 60,56 (ber. 60,30). — $C_{10}H_{21} \cdot CHBr \cdot CN$, Kp.$_{10}$ 164,9—165,1°, D.$^{20}_4$ 1,0970, n^{20} für α, β, γ = 1,4634, 1,4723, 1,4775, M_α = 65,35 (ber. 64,90). — $C_{11}H_{23} \cdot CHBr \cdot CN$, Kp.$_{10}$ 177,5—178,5°, D.$^{20}_4$ 1,0809, n^{20} für α, β, γ = 1,4637, 1,4663, 1,4725, M_α = 69,94 (ber. 69,49). — Die

D.D. nehmen, wie zu erwarten, mit steigendem Mol.-Gew. ab. Die Indices sind fast konstant. Die Mol.-Refrr. weichen von den nach EISENLOHR berechneten Werten stark ab, ausgenommen die Glieder C_7—C_{10}, viel stärker wie bei den entsprechenden nicht bromierten Nitrilen (vgl. C. **1933**. II. 1173). Bei den α-Bromnitrilen scheint ein reziproker Einfluß der beiden funktionellen Gruppen, variierend mit der Kettenlänge, vorzuliegen. — Die α-Bromnitrile sind, frisch dest., farblos, färben sich aber am Licht schnell, besonders die C-reicheren, erstarren bei starker Abkühlung glasig, reagieren in wss.-alkoh. Lsg. leicht mit KJ u. bilden, mit Pyridin oder Chinolin erhitzt, schnell quartäre Salze, deren trockene Dest. zu Äthylennitrilen, u. zwar immer zu den beiden geometr. Isomeren, führt (vgl. zweitnachst. Ref.). (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **19**. 681—88. 1933; Bull. Soc. chim. Belgique **43**. 200—05. April 1934.) LINDENBAUM.

P. Bruylants und **M. Fonteyn**, *Beitrag zur Kenntnis der Äthylennitrile. α-Octennitril und α-Nonennitril.* Zur Darst. der *α-Octennitrile*, $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH : CH \cdot CN$, wurde Önantholcyanhydrin (Kp.$_{10}$ 136°) mittels P_2O_5 dehydratisiert u. das mit ca. 50% Ausbeute erhaltene Gemisch der ungesätt. Nitrile im Vakuum fraktioniert. Nach der 14. Tour resultierten 2 Hauptfraktionen von Kp.$_{11}$ 74—75° u. 85—86° mit den Bromzahlen 9 u. 28%. Diese wurden zur Entfernung der β,γ-ungesätt. Isomeren in Chlf. mit überschüssigem Br behandelt u. lieferten: *cis-α-Octennitril*, Kp.$_{11}$ 74—75°, D.$_4^{20}$ 0,82854, n^{20} für α, D, β = 1,43749, 1,44032, 1,44777, M_α = 38,963 (ber. 38,288), $E\Sigma_\alpha$ = 0,55, M_β—M_α = 0,793 (ber. 0,690), Bromzahl = 2%. *trans-α-Octennitril*, Kp.$_{11}$ 85—86°, D.$^{20}_4$ 0,828 02, n^{20} für α, D, β = 1,438 51, 1,441 43, 1,448 77, M_α = 39,066 (ber. 38,288), $E\Sigma_\alpha$ = 0,63, M_β—M_α = 0,792 (ber. 0,690), Bromzahl = 5%. Auffallend ist, daß die trans-Form eine geringere D. besitzt als die cis-Form, während die Mol.-Dispersionen fast gleich sind. — Die zugehörigen Amide wurden wie üblich mit k. konz. H_2SO_4 dargestellt. Das trans-Nitril reagiert auch hier viel schneller als das cis-Nitril, welches nach 3 Monaten erst ca. 30% Amid lieferte. *cis-Amid*, aus PAe., F. 66—66,4°; *trans-Amid*, aus Bzl., F. 134,7—135,1°. Aus letzterem wurde durch Vakuumdest. mit P_2O_5 (10% Überschuß) das trans-Nitril regeneriert; es zeigte Kp.$_{10}$ 84,7°, F. —58 bis —57,6°, D.$^{20}_4$ 0,828 15, n^{20} für α, D, β, γ = 1,440 95, 1,443 44, 1,451 37, 1,457 76, M_α = 39,252, $E\Sigma_\alpha$ = 0,78, M_β—M_α = 0,803. — *β-Chloroctannitril.* Durch Sättigen der nach der 14. Tour erhaltenen, nicht vom β,γ-Isomeren befreiten Octennitrilgemische mit HCl-Gas. Alle Fraktionen lieferten das gleiche Prod. Konstanten des aus dem höheren Maximum (Bromzahl 28%) dargestellten Chlornitrils: Kp.$_{11}$ 115 bis 116°, D.$^{20}_4$ 0,970 23, n^{20} für α, D, β = 1,445 56, 1,447 85, 1,453 55, M_α = 43,823 (ber. 43,627).

Zur Darst. der *α-Nonennitrile* wurden je 1 Mol. Önanthol u. Cyanessigsäure in Ggw. von 2 Moll. Pyridin kondensiert (vgl. DEWAEL, C. **1933**. I. 44); CO_2-Entw. nach 20-std. Erwärmen auf dem W.-Bade beendet; mit verd. H_2SO_4 angesäuert usw. Das Rk.-Prod. wurde unter 10 mm 11-mal fraktioniert. Die Bromtitrierung gab ganz unstimmige Werte u. scheint bei dieser hohen C-Zahl nicht mehr anwendbar zu sein. Das niedere Maximum ließ sich leicht rektifizieren u. lieferte reines *cis-α-Nonennitril*, Kp.$_{11}$ 88,8—89,0°, F. —69°, D.$^{20}_4$ 0,830 09, n^{20} für α, D, β γ = 1,440 17, 1,443 14, 1,450 44, 1,456 49, M_α = 43,550 (ber. 42,885), $E\Sigma_\alpha$ = 0,47, M_β—M_α = 0,880 (ber. 0,761). Aus dem höheren Maximum konnte keine ganz scharf sd. Fraktion isoliert werden, u. die geringe Exaltation der Mol.-Refr. zeigte die Ggw. von β,γ-Isomerem an. Da sich dieses weder durch das Br-Verf. noch durch fraktionierte Krystallisation bei tiefer Temp. entfernen ließ, wurde mittels konz. H_2SO_4 das Amid dargestellt u. durch method. Umkrystallisieren aus Bzl. gereinigt. Das reine *trans-Amid*, F. 131,1—131,4°, wurde mittels P_2O_5 dehydratisiert u. lieferte reines *trans-α-Nonennitril*, Kp.$_{11}$ 99,8 bis 100,0°, F. —46,5 bis —46,0°, D.$^{20}_4$ 0,830 59, n^{20} für α, D, β, γ = 1,444 30, 1,447 35, 1,454 95, 1,461 18, M_α = 43,878 (ber. 42,885), $E\Sigma_\alpha$ = 0,73, M_β—M_α = 0,904 (ber. 0,761). *cis-Amid*, aus PAe., F. 62,4°; Ausbeute nach 3 Monaten erst ca. 30%. Schließlich wurden noch die D.D. u. Indices der beiden α-Nonennitrile bei 15 u. 30° genau festgestellt u. die Mol.-Refrr. zu denen des Nonannitrils (C. **1933**. II. 1173) in Beziehung gebracht. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **19**. 689—701. 1933; Bull. Soc. chim. Belgique **43**. 211—20. April 1934.) LINDENBAUM.

A. Gavriloff, *Beitrag zur Kenntnis der Äthylennitrile. α-Dodecennitril.* Das im zweitvorst. Ref. beschriebene α-Bromlauronitril wurde mit Pyridin (10% Überschuß) 45 Stdn. auf dem sd. W.-Bad erhitzt, das gebildete quartäre Salz im Vakuum trocken dest. u. das Rk.-Prod. durch Fraktionierung unter 11,5 mm zerlegt. Nach 25 Touren resultierten 2 Maxima von 128—129° u. 137—138°, deren Konstanten zeigten, daß

ausschließlich die beiden stereoisomeren α,β-ungesätt. Nitrile, frei vom β,γ-Isomeren, entstanden waren. Die Prodd. waren jedoch noch nicht rein, denn die D. des höheren Maximums war niedriger als die des anderen. Die weitere Reinigung erfolgte über die Amide. Das höhere Maximum u. die Zwischenfraktionen wurden mit konz. H_2SO_4 10 Tage stehen gelassen, dann 5 Tage auf 50—60° erwärmt; die Amidgemische lieferten, aus Bzl. fraktioniert, das *trans-Amid*, F. 115,8—116,7°. Das niedere Maximum wurde mit H_2SO_4 40 Tage stehen gelassen, nicht erwärmt; das Amidgemisch lieferte, aus PAe. fraktioniert, das *cis-Amid*, F. 79,8—80,4°. Diese Amide sind gleich nach dem Umkrystallisieren geruchlos, nehmen aber bald einen starken Nitrilgeruch an. Sie wurden durch Vakuumdest. mit überschüssigem P_2O_5 zu den Nitrilen dehydratisiert. *cis-α-Dodecennitril*, Kp.$_{10}$ 132,2—132,4°, D.$^{20}_4$ 0,83367, n^{20} für α, D, β, γ = 1,44677, 1,44946, 1,45644, 1,46207, M_α = 57,398 (ber. 56,676), M_β—M_α = 1,075 (ber. 0,974). *trans-α-Dodecennitril*, Kp.$_{10}$ 142,4—142,8°, D.$^{20}_4$ 0,83529, n^{20} für α, D, β, γ = 1,45059, 1,45333, 1,46058, 1,46653, M_α = 57,712 (ber. 56,676), M_β—M_α = 1,103 (ber. 0,974). (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **19**. 815—20. 1933.) Lb.

M. Fonteyn, *Beitrag zur Kenntnis der Äthylennitrile. α-Decennitril.* Nach Kao u. Ma (C. **1931**. II. 2446) dargestellte n-Caprinsäure wurde über das Chlorid in das Amid übergeführt, dieses mittels $SOCl_2$ dehydratisiert u. das Nitril nach Merckx u. Bruylants (drittvorst. Ref.) zum α-Bromcaprinsäurenitril bromiert. Umwandlung des letzteren in die *α-Decennitrile* ganz analog dem im vorst. Ref. beschriebenen Beispiel; mit Pyridin 2 Tage bei Raumtemp., 70 Stdn. auf sd. W.-Bad, 20 Stdn. bei 120° usw. Erhalten 2 Maxima von Kp.$_9$ 103—104° u. 111—112°. Daraus: *trans-α-Decenamid*, fraktioniert aus 50-grädigem A., F. 122,5—123,2°. *trans-α-Decennitril*, Kp.$_{10}$ 113,8 bis 114,2°, D.$^{20}_4$ 0,83202, n^{20} für α, D, β, γ = 1,44637, 1,44936, 1,45665, 1,46287, M_α = 48,478 (ber. 47,482), M_β—M_α = 0,964 (ber. 0,832). *cis-α-Decenamid*, fraktioniert aus 30-grädigem A., F. 64,6—65,2°. *cis-α-Decennitril*, Kp.$_{10}$ 105,6—105,8°, D.$^{20}_4$ 0,83150, n^{20} für α, D, β, γ = 1,44335, 1,44620, 1,45334, 1,45940, M_α = 48,220 (ber. 47,482), M_β—M_α = 0,940 (ber. 0,832). (Bull. Soc. chim. Belgique **43**. 189—92. April 1934. Löwen, Univ.) Lindenbaum.

Richard Kuhn und **Francisco Giral**, *Über einen langen Dipol. ξ-Trimethylpentadecabetain* (I) entsteht aus *Cyclopentadecanon* (vgl. Ziegler, Eberle u. Ohlinger, C. **1934**. I. 372) über das *Oxim* ⟶ *Isoxim* (vgl. Ruzicka, Goldberg, Huerbin u. Boekenoogen, C. **1934**. I. 394. 395) ⟶ *ξ-Aminopentadecansäure* ⟶ I. Die Aminosäure bildet ein *Halbchlorhydrat*, HCl·2 $H_2N[CH_2]_{14}$·COOH, F. 165—165,5°. Durch Lösen in A. u. Zusatz von konz. HCl entsteht das *normale Chlorhydrat*, HCl·$H_2N[CH_2]_{14}$·COOH, F. 131—132°, das beim Umkrystallisieren leicht HCl abspaltet. Die NH_2-Gruppe besitzt eine verhältnismäßig schwache Basizität, offenbar liegt die Aminosäure bereits in der Zwitterform $H_3\overset{+}{N}$-$[CH_2]_{14}$-$\overset{-}{COO}$ vor. I $(CH_3)_3\overset{+}{N}[CH_2]_{14}$·$\overset{-}{COO}$ wird aus dem Salz der Aminosäure mit Dimethylsulfat u. KOH erhalten, u. krystallisiert mit 3 Moll. W., Zers. 260°; das *wasserfreie Betain* wird durch Erhitzen auf 135° (0,5 mm) erhalten. Zers. 260°. Es zieht an der Luft begierig W. an, ist aber trotzdem in k. W. nur swl. Ll. in A., unl. in Ä., Bzl., Nitrobenzol. Mit alkoh. Lsgg. von Pikrinsäure, Pikrolonsäure u. Rufiansäure sowie mit wss. $HClO_4$ keine Fällung. H_2PtCl_6 gibt dichte hellbraune Fällung des *Chloroplatinates*, $HAuCl_4$ gelbes *Chloraurat*. — Nach Unterss. von **Isolde Hausser** besitzt I in alkoh. Lsg. bei 3 m Wellenlänge ein außerordentlich großes Dipolmoment, aus welchem zu schließen ist, daß die Moll. des langen Dipols gestreckt sind.

Versuche. *ξ-Aminopentadecanoncarbonsäure-Halbchlorhydrat.* Aus Cyclopentadecanonisoxim mit rauchender HCl im Rohr bei 150° 3 Stdn. Einmal aus A., dreimal aus W. krystallisieren, über $CaCl_2$ u. Natronkalk bei 0,5 mm trocknen (20°). — *Normales Chlorhydrat.* Aus vorigem durch Lösen in A. u. Zusatz von HCl, trocknen wie oben. — *ξ-Trimethylpentadecabetaintrihydrat.* Aus vorigem beim Kochen mit KOH u. Dimethylsulfat. Beim Erkalten ausgefallenes Betain in A. lösen mit Ä. fällen. Glänzende Nadeln aus W., F. 259,5—260°. Bitterer Geschmack. — *Chloroplatinat.* 2 $C_{18}H_{37}O_2N$·H_2PtCl_6. Zers. 214°. — *Chloroaurat*, $C_{18}H_{37}O_2N$·$HAuCl_4$. F. 120°. (Ber. dtsch. chem Ges. **67**. 1130—32. 6/6. 1934. Heidelberg, Kaiser Wilh.-Inst. f. med. Forschung, Inst. f. Chemie.) Schön.

Mary M. Rising, **Francis M. Parker** und **Dorothy R. Gaston**, *Die Biuretreaktion.* IV. a) *Ein Biuretsalz des Tetrapeptids Triglycylglycin.* b) *Ein Biuretsalz des Glycinanhydrids.* c) *Das Bariumbiuretsalz des Succinimids.* (III. vgl. C. **1933**. II. 1338.) *Tri-*

glycylglycin gibt mit Cu-Acetat u. NaOH ein Salz $Na_2CuC_8H_{10}O_5N_4 + 2\,H_2O$, dunkelrotes Pulver, F. 280° (korr.; Zers.). In diesem Salz liefert 1 Peptidmolekül die für die Biuretrk. nötigen 4 bas. N-Atome u. 4 sauren H-Atome. Wegen der Konst.-Formeln der Salze sei auf das Original verwiesen. — Im Gegensatz zu Glycin gibt *Glycinanhydrid* die Biuretrk. u. liefert mit NaOH u. Cu-Acetat ein sehr hygroskop. blaues Salz $Na_2CuC_8H_8O_4N_4 + 4\,H_2O$, das sich oberhalb 120° zers. — *Succinimid* gibt mit $Ba(OH)_2$ u. Cu-Acetat das Salz $BaCu(C_4H_4O_2N)_4$ (bei 100° u. 15 mm über P_2O_5), bräunlichrotes Pulver, F. 257° (korr.; Zers.). — Bei der Darst. von *Triglycylglycin* nach E. Fischer bewirkt man die Ammonolyse von Chloracetylglycylglycin u. Chloracetyldiglycylglycin vorteilhafter mit fl. als mit wss. NH_3. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1178—80. Mai 1934. Chicago, Univ.) Ostertag.

G. Champetier, *Additionsverbindungen der Cellulose mit Wasser und mit Natronlauge.* (Vgl. C. **1933**. II. 3833.) (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 814—18. April 1934. Paris.) Dziengel.

Fumio Fujita, *Das Altern der Alkalicellulose. Löslichkeit von regenerierter Cellulose in Kupferammin-Alkalilösung.* In Abhängigkeit von der Alterung der *Alkalicellulose* wird der Geh. an α-Cellulose, J-Zahl u. Löslichkeit in *Cu-Ammin-Alkalilsg.* untersucht. Die Löslichkeit regenerierter Cellulose in Cu-Amminlsg. nimmt mit dem Altern zu (nach 1 Tag ca. 15%, nach 3 Tagen ca. 40%, nach 7 Tagen ca. 60%). Die Durchflußgeschwindigkeit der Lsg. sinkt z. B. von 1151 sec auf 46,4 sec nach 7-tägigem Altern. Der α-Cellulosegeh. nimmt mit dem Altern ab (99,8% bis ca. 95% nach 7 Tagen). Die JZ. bleibt annähernd konstant. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **37**. 121—122B. März 1934 [nach engl. Auszug ref.].) Dziengel.

Ryo Shinoda, *Die Sorption von Wasserdampf durch Acetylcellulose.* Die sorbierte Menge W.-Dampf (bei maximaler W.-Aufnahme) ist bei *primärer Acetylcellulose* (61,81% CH_3COOH) bedeutend kleiner als bei *sekundärer* (56,45% CH_3COOH), sie hängt wahrscheinlich von Unterschieden in der Zahl der freihen OH-Gruppen ab. Die Sorptionsgeschwindigkeit ist bei sekundärer Acetylcellulose größer als bei primärer. Es werden 2 Reaktionsabschnitte unterschieden. Der erste folgt der Gleichung $d\,S/d\,t = K\,(S\,m - S\,t)$; K = Konstante, t = Sorptionsdauer, $S\,m$ = maximal sorbierte Menge, $S\,t$ = sorbierte Menge innerhalb t Stdn. Der zweite der Gleichung $d\,S/d\,t = K/a\,t$; a = Materialkonstante. — Die Beziehung zwischen der sorbierten Menge W.-Dampf u. der Zahl der Acetylgruppen läßt sich durch die Gleichung $x = m\,y + K$ ausdrücken; x = sorbierte W.-Menge, y = Differenz zwischen dem theoret. Acetylgeh. (62,5%) u. dem gemessenen der untersuchten Acetylcellulose, K u. m = Konstanten, die von Temp. u. relativer Feuchtigkeit beim Sorptionsvers. abhängen. Es werden 21 verschiedene Acetylcellulosen untersucht. Die letzte Gleichung scheint auch für die Beziehung zwischen sorbierter Menge W.-Dampf u. N-Geh. der *Nitrocellulose* anwendbar zu sein (5 Nitrocellulosen zwischen 9,87 u. 13,20% N wurden untersucht). — Mit steigender Temp. nimmt die sorbierte W.-Menge ab. Der Einfluß der Temp. ist größer als der des Dampfdruckes. Die Sorptionsisotherme läßt sich darstellen durch die von S. Oguri entwickelte Gleichung $x/(a + b\,x - c\,x^2) = y$, wo x die relative Feuchtigkeit, y die sorbierte Menge, a, b u. c Konstanten sind. — Die sorbierte W.-Dampfmenge (100% relative Feuchtigkeit) ist am größten bei *Acetylcellulose* (16,458), kleiner bei *Äthylcellulose* (10,815) u. *Acetylmannan* (12,712), sehr klein bei *Benzylcellulose* (2,150). Mit Ausnahme der Benzylcellulose gehorchen Sorptionsgeschwindigkeit u. Sorptionsisotherme dieser Substanzen ebenfalls den oben angegebenen Gleichungen. (Cellulose Ind. **10**. 25—32. Mai 1934 [nach engl. Ausz. ref.].) Dziengel.

J. J. Trillat, *Die Struktur der Celluloseverbindungen. Neue Resultate, erhalten durch Röntgenstrahlen und Elektronenbeugung.* Zusammenfassender Vortrag. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 175—85. April 1934. Besançon.) Dziengel.

R. O. Herzog und **O. Kratky**, *Faserstruktur in kolloiden Systemen.* Vff. diskutieren die Ursachen für die Entstehung unscharfer Röntgendiagramme. Ferner wird die Entstehung von Faserdiagrammen durch Dehnung des Materials besprochen. — Vergleichende Unterss. an *Hydrat-* (I), *Acetat-* (II), *Amyloxalat-* (III) u. *Cetyloxalatcellulose* (IV) zeigen, daß in der gleichen Verb.-Klasse chem. Konst. u. *Plastizität* den gleichen Gang zeigen. I hat keine Seitenkette, II eine kleine, III eine mittlere u. IV eine sehr große Seitenkette. Entsprechend beträgt die Dehnbarkeit im völlig trockenen Filmzustand bei I 10%, bei II 15—25%, bei III ca. 50% u. bei IV über 100%. Vff. erklären das damit, daß die Seitenkette eine Abschirmung der van der Waalsschen Kräfte bewirkt, u. zwar zunehmend mit der Größe der Seitenkette. Je schwächer

nun die gegenseitige Anziehung der C_6-Ketten, um so leichter können sie u. daher auch die Micellen aneinander vorbeigleiten. (Silk and Rayon **8**. 208—12. Mai 1934.) Dzieng.

M. Mathieu, *Bemerkungen über einige Vorsichtsmaßregeln bei der Bestimmung der Molekulargewichte von Cellulosederivaten.* Aus dem Studium verschiedener *Nitrocellulosen* gewinnt Vf. eine Methode, um festzustellen, in welchem Dispersionsgrad sich die Moleküle in Lsg. befinden; man gießt einen Film u. läßt bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 eindunsten. Das Röntgendiagramm dieses Filmes gibt Anhaltspunkte über den vorangegangenen Lösungszustand der Nitrocellulose. Vf. hält es für sehr schwer, ideal dispergierte Lsgg. (mit einzelnen voneinander unabhängigen Kettenmolekülen) herzustellen, wie sie zur Verwirklichung des Staudingerschen Viscositätsgesetzes nötig sind. In *Cellulose*lsgg. ist die Viscosität eine Funktion der Assoziation der Moleküle, daher dürften alle angegebenen *Mol.-Geww.* zu groß sein. — Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Best. des Mol.-Gew. aus dem osmot. Druck, doch müssen auch bei diesen Messungen die Moleküle unabhängig voneinander sein. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 792—96. April 1934. Labor. de Chimie générale à la Sorbonne.) Dziengel.

Max Phillips, *Die Chemie des Lignins.* (Vgl. C. **1934**. I. 209 u. früher.) Zusammenfassende Übersicht der wichtigsten Tatsachen bezüglich der Chemie, der Umwandlung u. mikrobiol. Zers. des *Lignins* samt ausführlichem Literaturverzeichnis. (Chem. Reviews **14**. 103—70. Febr. 1934. Washington, U. S. Department of Agriculture, Bureau of Chemistry and Soils.) Hellriegel.

Karl Kürschner, *Lignine, Nitrolignine und Isonitrosoketone.* (*Kritik einiger Ligninfragen. Darstellung und Krystallisationseigenschaften von Nitroligninen.*) Es wird zunächst Stellung genommen gegen Verss. der letzten Zeit, den Bau des Lignins auf Grund bestimmter Formulierungen zu präzisieren u. daraus bestimmte Folgerungen abzuleiten, z. B. gegen die von Bergius (C. **1928**. I. 1825) entwickelten Bilder der Hypothese der Kohleentstehung. Ferner wird festgestellt, daß es unberechtigt ist, aus der Bldg. von 0,6—0,8% HCHO bei der Säuredest. eines offenbar Kohlenhydrate enthaltenden Lignins so weitgehende Schlüsse zu ziehen, wie dies Freudenberg für die Ligninkonst. unternommen hat. Daß die Bldg. von CH_2O bei der Säuredest. Kohlenhydraten zuzuschreiben ist, bewiesen auch eigene Verss. des Vf. Die Verss., ein Standardlignin herzustellen, sind ebenfalls abzulehnen, da die quantitative Zus. des Holzes u. die Einheitlichkeit des Lignins in der verholzten Membran ein u. desselben Holzes nicht feststehen u. die Best. des OCH_3-Geh. als quantitative Kontrolle des Lignins nicht gelten kann. Der vermeintlichen Standardzahl kommt keineswegs die Bedeutung zu, die ihr verschiedentlich beigelegt wird. Als Merkzeichen zweiten Ranges des Reinheitsgrades des Lignins wird auch die Phloroglucin-HCl-Rk. angesprochen. — Als einwandfreie Methode zur Trennung der beiden Hauptbestandteile des Holzes erwies sich der Aufschluß mit HNO_3 in A. (HNO_3 der D. 1,40; Vol.-Verhältnis HNO_3 : A. = 1 : 4; Aufschlußtemp. 83—85°, Dauer 3 Stdn.). Das Verf. ermöglicht auch eine rasche u. quantitative Best. der Cellulose. Der Aufschluß mit HCl oder H_2SO_4 in A. ist dagegen kein einheitlicher u. quantitativer Vorgang. In diesem Zusammenhang werden auch die „Methyline", „Glucalkomplexe" u. „Isonitrosoketone" (s. u.) von Fuchs abgelehnt. — Die Nitrierbarkeit des Lignins sowie der *Humine* wurde zunächst durch den positiven Ausfall der Pfeifferschen Probe festgestellt. Die bei dem genannten Holzaufschluß erhaltenen Lignine weisen sämtliche Rkk. der Nitrophenole auf u. liefern auch die allgemeinen Rkk. primärer u. sekundärer Nitrokörper. — Als Hauptrk. des Holzaufschusses sehen Routala u. Sevón (C. **1926**. II. 1600) die Oxydation der Seitenkette des Coniferylkomplexes u. die Nitrierung des aromat. Kerns der Inkrusten an. Die dabei auftretende HCN soll ihre Entstehung der Umlagerung der intermediär gebildeten Nitrophenole u. Isonitrosoketone mit folgender oxydativer Ringsprengung dieser letzteren verdanken. Fuchs (C. **1928**. II. 571) hat nach einer gewissen Variation dieser Anschauungen sehr weitgehende Verallgemeinerungen daran angeknüpft. Die Annahmen u. Befunde von Fuchs werden eingehend widerlegt, so daß also die „Isonitrosoketone" der Lignine aus dem Schrifttum zu streichen sind.

Versuche. Bzgl. Einzelheiten muß auf den sehr eingehenden experimentellen Teil des Originals verwiesen werden. Beschrieben werden der A.-HNO_3-Aufschluß des Fichtenholzes, die alkoh. Nitrierung von isoliertem Lignin, von techn. Lignin u. von Huminkörpern sowie die Verbrennung von C bei dem Aufschluß von techn. Lignin. Zusätze bei der Nitrierung oder Ersatz des A. durch andere organ. Lösungsmm. weisen keine Vorteile auf. Die Verwendung des A.-HNO_3-Aufschlusses zur quantitativen

Best. von Ligninen oder Huminen gab zunächst noch keine befriedigenden Ergebnisse. Dagegen gelang es, Krystallisationen der verschiedensten Nitrolignine u. Nitrohumine zu erzielen, indem angesäuerte Nitroligninlsgg. ganz allmählich gefällt wurden, was durch sehr langsames Verdunsten des eigentlichen Lösungsm., meist Aceton, u. durch gleichzeitig eintretende Anreicherung des fällenden Bestandteils (W.-Essigsäure) erfolgte. Zahlreiche Abbildungen von krystallisiertem Nitrolignin im Original. (Technologie u. Chemie d. Papier- u. Zellstoff-Fabrikation **31**. 1—14. 17—35. Beilage zu Wbl. Papierfabrikat. **64**. 7/4. 1934.) Hellriegel.

Erik Hägglund und **Olle Sandelin**, *Über den Acetyl- und Methoxylgehalt des Fichtenholzes.* Vff. zeigen, daß die Methode der *Ligninbest.* durch Ermittlung des Methoxylgeh. des Holzes zu falschen Resultaten führt. Durch vorsichtigste Entfernung des Lignins aus dem *Fichtenholz*pulver (Acetonextraktion, Chlorierung in Ggw. von Pyridin, mehrmalige Wiederholung des Verf.) wird ein ligninfreies Kohlenhydrat mit 0,80% OCH_3 erhalten. Daraus ergibt sich bei einem Ligningeh. des Holzes von 27,2%, daß von dem Methoxyl des Fichtenholzes etwa $^1/_8$ an die Kohlenhydrate u. der übrige Teil an das Lignin gebunden ist. Dadurch wird es verständlich, daß die mit konz. Mineralsäuren direkt isolierten Ligninpräparate einen so geringen Methoxylgeh. wie etwa 14% haben. — Aus Acetylbestst. des von Lignin befreiten Materials ergibt sich, daß mindestens 60% (möglicherweise 100%) des Acetylgeh. des Fichtenholzes mit dem Kohlenhydratteil verknüpft ist. (Svensk kem. Tidskr. **46**. 83—87. Papierfabrikant **32**. Verein d. Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. -Ingenieure. 253—55. 1934. Stockholm, Inst. f. Cellulosetechnik u. Holzchemie, Techn. Hochsch.) Dziengel.

B. A. Kasansky und **A. F. Plate**, *Über die thermische Zersetzung von Cyclopentan und Methylcyclopentan.* Es sollte die therm. Zers. von *Cyclopentan* u. *Methylcyclopentan* so durchgeführt werden, daß möglichst die prim. Zers.-Prodd. beobachtet werden konnten, u. daß sich aus diesen Verss. sowohl eine Vorstellung über den Mechanismus der Zers. als auch über die Stabilität des Pentamethylenrings gewinnen ließ. — Es wird eine Reihe von Verss. angestellt, in denen die Temp. von 590—800° variiert wurde u. die Zeitdauer, in der der KW-stoff das Rk.-Rohr passierte, zwischen 0,5 bis 20 Sek. schwankte. Bei 650° setzten sich die Rk.-Prodd. aus einer fl. Fraktion, in der fast ausschließlich der ursprüngliche KW-stoff enthalten war, aus kleinen Mengen im Rk.-Rohr abgelagerter Kohle u. aus einer Gasfraktion zusammen. Letztere bestand hauptsächlich (bis 73%) aus ungesätt. KW-stoffen, H, gesätt. KW-stoffen u. kleinen Mengen von Diolefinen. Aus *Cyclopentan* ($Kp._{748}$ 48,5—51°; $D.^{15}_4$ 0,7490; n_D^{15} = 1,4101) wurden *Äthylen* (bis 41%) u. *Propylen* (bis 30% der Gasfraktion) erhalten. In dem fl. Rk.-Prod. ließ sich etwas *Cyclopentadien* nachweisen. Diese Befunde deuten auf die Rkk. I. — Bei der Zers. von *Methylcyclopentan* (Kp. 71—73°; $D.^{15}_4$ 0,7505; n_D^{15} = 1,4119) bestehen die ungesätt. Gase hauptsächlich aus *Propylen*, dessen Menge die *Äthylen*menge ungeachtet der größeren Stabilität des letzteren übertrifft; daneben

I. $C_5H_{10} = CH_2:CH_2 + CH_2:CH\cdot CH_3$ bzw. $C_5H_6 + 2\,H_2$

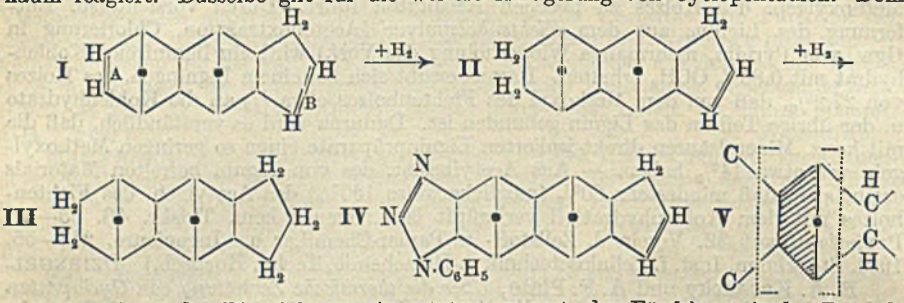
II. $C_6H_{12} = CH_3\cdot CH:CH_2 + CH_3\cdot CH:CH_2$ bzw. $CH_2:CH_2 + CH_2:C(CH_3)_2$

III. $C_6H_{12} = C_6H_6 + 3\,H_2$ bzw. $H_2 + CH_2:CH_2 + CH_2:CH\cdot CH:CH_2$

findet sich auch *Isobutylen*. Der %-Geh. der gesätt. KW-stoffe nimmt zu. Es können also die Rkk. II. stattgefunden haben. Außerdem kann die CH_3-Gruppe als *Methan* abgespalten worden sein. — Die Gleichungen I. u. II. ermöglichen noch keine erschöpfende Vorstellung über den Charakter der primären Zers.-Rkk. der untersuchten KW-stoffe, sondern weisen nur auf die wichtigsten dieser Rkk. hin. Da aber das fl. Rk.-Prod. fast ausschließlich aus unverändertem KW-stoff besteht, hat man es unter den gewählten Vers.-Bedingungen in der Hauptsache mit einer pyrogenet. Zers. zu primären Prodd. zu tun. Auch die aus den ungesätt. gasförmigen Prodd. erhaltenen Bromide enthielten nur *Äthylen-* u. *Propylenbromid*, aber keine Bromide mit längerer C-Kette. — Der Rückstand nach der Dest. der fl. Pyrolysenprodd. des Cyclopentans roch nach *Dicyclopentadien*, n_D^{24} = 1,4914. Es wurde im Vakuum fraktioniert u. die höher sd. Fraktion nach Stobbe (Liebigs Ann. Chem. **391** [1912]. 151) depolymerisiert. In Ggw. von Na-Alkoholat lieferte die abdestillierte Fraktion mit Benzophenon rote Krystalle von *Diphenylfulven* (F. 79—80,5°), was auf die Bldg. von *Cyclopentadien* bei der Pyrolyse des Cyclopentans hindeutet. — Die Pyrolyse von *Cyclohexan* vollzieht sich nach einem anderen Schema. Es bilden sich bedeutende Mengen von Diolefinen, die hauptsächlich aus *Butadien* (bis 6%) bestehen (Bldg. von krystallin. *1,2,3,4-Tetrabrombutan*); der Propylengeh. der Gase ist geringer, derjenige an H u. gesätt. Verbb. größer als beim Cyclopentan. Das Schema III. wurde schon früher

(vgl. JONES, J. chem. Soc. London **1915**. 1582) angegeben. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1023—28. 6/6. 1934. Moskau, Staatsuniv.) BUSCH.

Kurt Alder und **Gerhard Stein**, *Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe. VII. Die Energieinhalte der polymeren Cyclopentadiene, ein Beitrag zur Spannungstheorie.* (VI. vgl. C. **1933**. II. 1995.) Die polymeren Cyclopentadiene entsprechen einem Formeltypus (I), der zwei Doppelbindungen in zwei strukturell verschiedenen Ringen besitzt. Hydrierung der Doppelbindung des Bicyclohepten-[1,2,2]-ringes (A) zu II erfolgt viel schneller als Hydrierung der Doppelbindung B (II ⟶ III). Dem entspricht die Addition von Phenylazid, die sofort IV entstehen läßt, während die Doppelbindung B kaum reagiert. Dasselbe gilt für die weitere Anlagerung von Cyclopentadien. Dem



Modell nach ist der Bicycloheptenring stets gespannt, der Fünfring mit der Doppelbindung B nicht. Eine Erklärung lieferte der Vergleich der Hydrierungswärmen für die beiden Doppelbindungen an drei polymer-homologen Cyclopentadienen. Hydrierungswärme von A = 33,2 kcal, von B = 26,2 kcal. Ob die hohe Hydrierungswärme von A ihre Ursache in der Ringspannung oder in der besonderen Struktur des Brückenringes hat, konnte nicht eindeutig entschieden werden. Ein Vergleich mit dem Dicyclohexadien u. dessen Tetrahydroderiv. spricht für das letztere. — Ein Vergleich des Energieinhalts an den α-(endo)- u. β-(exo)-Stereoisomeren des Dihydro- u. des Tetrahydrotricyclopentadiens (l. c.) ergab in beiden Fällen — beim Vergleich im festen Zustand —, daß die α-(endo)-Isomeren energiereicher sind. Vielleicht verschwinden für den Gaszustand diese Differenzen bei Berücksichtigung der Sublimationswärmen, wie eine Überschlagsrechnung der Vff. zeigt. — Um zu prüfen, ob die Spannung des Bicycloheptansystems energet. zum Ausdruck kommt, wurden die Energieinhalte von cis-Dekalin, Tetrahydrodicyclohexadien u. Tetrahydro-α-dicyclopentadien verglichen u. als Inkrement der Ringspannung im letzteren der Wert 6,3 kcal gefunden. Bestätigt wurde diese Größe durch die Berechnung des Energieüberschusses am Tri- u. Tetracyclopentadien, die das gespannte Bicycloheptansystem 2- u. 3-mal enthalten. Eine weitere Bestätigung des Vorhandenseins eines energet. Äquivalents für die Spannung lieferte die Betrachtung der einzelnen polymeren Cyclopentadiene, die sich nur durch die eingeklammerte Gruppe V unterscheiden. Es ergab sich eine berechnete Größe von 677 kcal für den unverzerrten Komplex, während sich aus den polymeren Cyclopentadienen die Größe 684 kcal errechnete. Ein Vergleich der Energieinhalte des 2,5-endo-Methylencyclohexanons (Norcampher) u. des 2,5-endo-Äthylencyclohexanons ergab einen Wert, der mit dem gefundenen 6,3 kcal befriedigend übereinstimmt. Zur Tabelle der Energieinhalte, Schmelzwärmen, Verdampfungswärmen usw. vgl. Original. — *Dihydrotetracyclopentadien*, $C_{20}H_{26}$, F. 205°, Kp.$_{766}$ 361°. — *Tetrahydrodicyclohexadien*, $C_{12}H_{20}$, Kp.$_{766}$ 239°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 613—26. 11/4. 1934. Kiel, Univ.) HEIMH.

G. Becker und **W. A. Roth**, *Verbrennungswärmen einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe.* (Vgl. ALDER u. STEIN, vorst. Ref.) Die Substanzen werden bei 19° unter 38 at O_2 in einer Makrobombe verbrannt, meist werden zwei verschiedene (ident.) Fraktionen untersucht; mitunter mußte „geschützt" verbrannt werden. *Molare Verbrennungswärmen* bei konstantem Druck: *α-Dicyclopentadien* (fest) 1378,4 kcal, *Dihydro-α-dicyclopentadien* (fest) 1413,1 kcal, *Tetrahydro-α-dicyclopentadien* (fest) 1454,2 kcal, *α-Tricyclopentadien* (fest) 2055,8 kcal, *Dihydro-α-tricyclopentadien* (fest) 2091,6 kcal, *Tetrahydro-α-tricyclopentadien* (fest) 2135,6 kcal, *β-Dihydrotricyclopentadien* 2089,4 kcal, *β-Tetrahydrotricyclopentadien* 2132,0 kcal, *Tetracyclopentadien* (fest) 2730,8 kcal, *Dihydrotetracyclopentadien* (fest) 2766,0 kcal, *Norcampher* (fest) 946,1 kcal, *Endoäthylencyclohexanon* (fest) 1096,8 kcal, *Dicyclohexadien* (fl) 1681,5 kcal, *Tetra-*

hydrodicyclohexadien (fl.) 1760,9 kcal. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 627—32. 11/4. 1934. Braunschweig, Techn. Hochsch.) W. A. Roth.

M. M. de Monchy, *Nitroderivate des N-Methylanilins.* Die Nitrierung des N-Phenyl-N'-äthylharnstoffs zum N-(2,4-Dinitrophenyl)-N',N'-äthylnitroharnstoff u. des N-[4-Methoxy-(äthoxy)-phenyl]-N'-äthylharnstoffs zum N-[4-Methoxy-(äthoxy)-2,3,6-trinitrophenyl]-N',N'-äthylnitroharnstoff ist von Kniphorst (C. **1925**. II. 1149) bzw. Lorang (C. **1928**. I. 186) studiert worden. Die erhaltenen Nitroharnstoffe reagierten mit W. oder Alkoholen unter Bldg. von Aminen oder Urethanen. In Fortsetzung dieser Unterss. beschreibt Vf. die Nitrierung des N-Methylacetanilids (I) u. des N-Methyl-N-phenyl-N'-äthylharnstoffs (II). Bei der Einw. von k. oder w. konz. HNO_3 auf I tritt nur eine NO_2-Gruppe, u. zwar in die 4-Stellung des Bzl.-Kernes ein; denn das Rk.-Prod. war ident. mit dem durch Acetylierung des 4-Nitro-N-methylanilins dargestellten 4-Nitro-N-methylacetanilid. In anderer Weise verläuft die Nitrierung mit einer Mischung von konz. HNO_3 u. H_2SO_4: die Acetylgruppe wird abgespalten u. es entsteht schließlich Tetryl (2,4,6-Trinitro-N-methylnitroanilin). Die Einw. von konz. HNO_3 auf II lieferte N-Methyl-N-(2,4-dinitrophenyl)-N'-äthyl-N'-nitroharnstoff (III). Zahl u. Stellung der in das Molekül eingetretenen NO_2-Gruppen entsprechen der von Kniphorst bei der Nitrierung des N-Phenyl-N'-äthylharnstoffs gemachten Beobachtung. Im Gegensatz zu anderen Nitroharnstoffen wurde III durch W. oder Alkohole nicht zu dem entsprechenden Amin oder Urethan gespalten.

Versuche. *N-Methylacetanilid* (I). Äquivalente Mengen N-Methylanilin u. Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4 gekocht u. nach dem Erkalten in W. eingegossen. Aus Lg. F. 101°. — *N-Methyl-N-phenyl-N'-äthylharnstoff*, $C_{10}H_{14}ON_2$ (II). 7,5 g Methylanilin u. 5 g Äthylisocyanat in 25 ccm Bzl. 1 Stde. auf W.-Bad erwärmt, nach Stehenlassen über Nacht Bzl. abdest. Aus Lg. farblose durchscheinende Krystalle vom F. 40°, wl. in W. u. Lg., ll. in Aceton, Ä., Bzl. u. h. PAe. Die Kondensation erfolgt auch in Abwesenheit von Lösungsmm. — *4-Nitro-N-methylacetanilid*, $C_9H_{10}O_3N_2$. 1. 2 g I in 19 ccm eisgekühlte konz. HNO_3 eingetragen, nach $^1/_4$ Stde. langsam auf Eis gegossen. 2. 4-Nitrochlorbenzol mit Methylamin 4 Stdn. auf 160° erhitzt u. erhaltenes 4-Nitromethylanilin (F. 152°) mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Aus A. F. 153°. — *2,4-Dinitro-N-methylacetanilid*, $C_9H_9O_5N_3$. 2,4-Dinitro-N-methylanilin wie oben acetyliert. Aus A. F. 78°. Wl. in W., Ä. u. Lg., ll. in Aceton, h. Bzl., CCl_4 u. A. — *Tetryl (2,4,6-Trinitro-N-methylnitroanilin).* 1 g I in eine eiskalte Mischung von 5 ccm konz. HNO_3 u. 5 ccm konz. H_2SO_4 eingetragen, schwach erwärmt u. auf Eis gegossen. Aus A. F. 127°. — *N-Methyl-N-(2,4-dinitrophenyl)-N'-äthyl-N'-nitroharnstoff* (III). 1 g II mit 5 ccm konz. HNO_3 in üblicher Weise nitriert, auf Eis gegossen. Aus Methanol. F. 96°. Liebermannsche Rk.: grün. Rk. von Franchimont-Bamberger: violett. III ist beständig gegen Kochen mit W., A. u. Methanol; Hydrolyse mit konz. H_2SO_4 oder 3-std. Erhitzen mit A. auf 130° liefert 2,4-Dinitro-N-methylanilin vom F. 177°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4] 14). 833—38. 1933. Leiden, Univ.) Schicke.

M. M. de Monchy, *Die Nitrierung von Derivaten des m-Chlor- und Bromanilins.* In Verfolg früherer Arbeiten (vgl. vorst. Ref.) untersucht Vf. das Verhalten Kern- u. N-substituierter Derivv. des Anilins gegenüber HNO_3. Die Nitrierung des N-3-Chlorphenyl-N'-äthylharnstoffs lieferte ein Gemisch isomerer Dinitroderivv., das durch Überführung in die entsprechenden Amine oder Urethane in seine Komponenten zerlegt werden konnte. In gleicher Weise wurde das aus N-3-Bromphenyl-N'-äthylharnstoff entstehende Gemisch aufgearbeitet u. die Amine durch Ersatz des Br durch die Methoxy- bzw. Phenylaminogruppe identifiziert. Die Nitrierung mit einer Mischung von konz. HNO_3 u. H_2SO_4 führte in beiden Fällen in der Hauptsache zu einem Trinitroderiv., neben geringen Mengen der Dinitroverb. Im Gegensatz zum entsprechenden Cl-Deriv., das nur Dinitroverbb. ergab, lieferte das 3-Bromphenylmethyl(äthyl)urethan auch bei der Einw. von HNO_3 allein neben den 4,6- u. 2,6-Dinitroverbb. das 2,4,6-Trinitro-3-bromphenylurethan in beträchtlicher Menge. Eine Reihe weiterer am N substituierter 3-Chlor- bzw. 3-Bromaniline wurden der Nitrierung unterworfen.

N-3-Chlorphenyl-N'-äthylharnstoff, $C_9H_{11}ON_2Cl$ (I). 10 ccm m-Chloranilin mit 7,5 g Äthylisocyanat in Bzl. 1 Stde. gekocht. Beim Erkalten krystallisiert I in farblosen Schuppen; nach Umkrystallisieren aus Bzl. F. 120°, ll. in A., Aceton, Chlf., h. Bzl. u. CCl_4, wl. in Ä., Ligroin u. W. — *m-Chloracetanilid* (II). m-Chloranilin in bekannter Weise acetyliert, aus A. F. 71°. — *m-Chlorphenylmethylurethan* (III), $C_8H_8O_2NCl$. 4 g m-Chloranilin u. 2,5 g Chlorameisensäuremethylester mit 1,5 g W.-freier

Soda in Bzl. 2,5 Stdn. am Rückfluß gekocht, zur Trockne gebracht u. Rückstand nach dem Ausziehen mit w. W. aus Methanol krystallisiert. Farblose Krystalle vom F. 81°, wl. in W., ll. in Ä., A., Aceton, Bzl., Chlf. u. h. CCl_4. — *m-Chlorphenyläthylurethan* (IV), in analoger Weise. Kp.$_{20}$ 190°. — *4,6-Dinitro-3-chloranilin.* 2 g gepulvertes I in 10 ccm eisk. HNO_3 eingetragen, nach $^1/_2$ Stde. aus Eis gegossen, Nd. filtriert, gewaschen u. mit W. gekocht, aus A. F. 174°. — *2,6-Dinitro-3-chloranilin,* aus den Mutterlaugen des vorigen F. 112°. Die Substanz ist dimorph u. existiert noch in einer zweiten Form vom F. 136°. Die Modifikation vom F. 112° ist unbeständig u. geht von selbst bzw. in Berührung mit der Form vom F. 136° in diese über. — *4,6-Dinitro-3-chlorphenylmethylurethan,* $C_8H_6O_6N_3Cl$ (V). Nitrierungsprod. von I mit Methanol gekocht F. 67°, wl. in W. u. Ä., ll. in Aceton, Bzl., Chlf., w. CCl_4, A. u. Lg. Erhitzen auf 130° liefert vorvoriges. — *2,6-Dinitro-3-chlorphenylmethylurethan* (VI). Entsteht neben dem vorigen, F. 188°. Hydrolyse mit konz. H_2SO_4 bei 125° ergibt vorvoriges. — *4,6-Dinitro-3-chlorphenyläthylurethan,* $C_9H_8O_6N_3Cl$ (VII). Nitrierungsprod. von I mit A. gekocht, F. 70°, wl. in W., ll. in Aceton, CCl_4, Chlf., Bzl., w. Lg. u. A. Hydrolyse wie bei vorvorigem. — *2,6-Dinitro-3-chlorphenyläthylurethan* (VIII). Entsteht neben dem vorigen, Trennung durch manuelle Auslese des Krystallgemisches, besser durch Ausnutzung der verschiedenen Löslichkeit der Ester in k. CCl_4. F. 155°, wl. in W. u. CCl_4, ll. in Aceton, Ä., Bzl., h. A. u. Lg. Hydrolyse wie oben ergibt 2,6-Dinitro-3-chloranilin. — *2,4-Dinitro-3-chlorphenyläthylurethan* (IX), wird in geringer Menge neben den beiden vorigen gebildet. Kleine gelbe, dreieckige Krystalle vom F. 163°. — *2,4-Dinitro-3-chloranilin.* Durch Hydrolyse des vorigen, aus A. F. 100°. — *N-4,6-Dinitro-3-chlorphenyl-N'-äthyl-N'-nitroharnstoff.* Nitrierungsprod. von I aus CCl_4 umkrystallisiert F. 95°. Gibt Nitraminfarbrkk.: mit Phenol u. H_2SO_4 grün, mit α-Naphthylamin u. Zinkstaub in Eg. violett. Hydrolyse wie oben. — *N-2,6-Dinitro-3-chlorphenyl-N'-äthyl-N'-nitroharnstoff,* aus den Mutterlaugen des vorigen. F. 85°. Hydrolyse wie oben. — *4,6-Dinitro-3-chloracetanilid.* 3 g II in eine Mischung vom 10 ccm HNO_3 (d = 1,52) u. 30 ccm H_2SO_4 eingetragen. F. 136°. Hydrolyse wie oben. — *2,6-Dinitro-3-chloracetanilid.* Entsteht in geringer Menge neben dem vorigen. F. 175°. Hydrolyse wie oben. — *Chlorpikramid,* $C_6H_3O_6N_4Cl$. 0,5 g 4,6-Dinitro-3-chlorphenyläthylurethan in eine eiskalte Mischung von 3 ccm konz. HNO_3 u. 3 ccm konz. H_2SO_4 eingetragen u. nach 1 Stde. auf Eis gegossen. Rk.-Prod. mit konz. H_2SO_4 hydrolysiert. Aus A. F. 185°. Entsteht in analoger Weise auch aus N-Dinitro-3-chlorphenyl-N'-äthyl-N'-nitroharnstoff u. N-3-Chlorphenyl-N'-äthylharnstoff durch Verkochen der Nitrierungsprodd. mit W. — *2,4,6-Trinitro-3-chlorphenylmethylurethan.* N-3-Chlorphenyl-N'-äthylharnstoff wie oben nitriert u. mit Methanol verkocht. F. 196°. In geringer Menge 2,6- u. 4,6-Dinitro-3-chlorphenylmethylurethan. Hydrolyse lieferte Chlorpikramid. Der entsprechende Äthylester konnte nicht erhalten werden. — *2,4-Dinitro-5-aminoanisol* (X). 4,6-Dinitro-3-chloranilin mit der äquivalenten Menge methylalkoh. Na-Methylatlsg. 3 Stdn. gekocht, in W. eingegossen. Aus Methanol F. 207°. — *2,4-Dinitro-3-aminodiphenylamin,* $C_{12}H_{10}O_4N_4$ (XI). Aus 2,6-Dinitro-3-chloranilin u. Anilin. Kleine rote Tetraeder vom F. 200°, wl. in W. u. CCl_4, ll. in Chlf., Aceton, h. A., Ä. u. Lg. — Die Nitrierung von III mit konz. HNO_3 ergab ein Gemisch, das mit Chlf. in seine Komponenten zerlegt werden konnte. Es bestand aus V u. VI. — Die Einw. von HNO_3 auf IV lieferte VII, VIII u. IX, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in CCl_4 u. Chlf. voneinander getrennt wurden. — *N-3-Bromphenyl-N'-äthylharnstoff,* $C_9H_{11}ON_2Br$ (XII) aus m-Bromanilin u. Äthylisocyanat wie oben. Aus CCl_4 farblose Krystalle vom F. 129°, ll. in A., Aceton, Chlf., h. Bzl. u. CCl_4, wl. in W. u. Lg. — *m-Bromphenylmethylurethan.* 3 g m-Bromanilin u. 1,5 g Chlorameisensäuremethylester mit 2,5 g wasserfreier Soda in Bzl. $1^1/_2$ Stdn. zum Sieden erhitzt, Bzl. verdampft. Aus Methanol F. 84°. — *m-Bromphenyläthylurethan.* In analoger Weise. Kp.$_{19}$ 135°. — *N-Dinitro-3-bromphenyl-N'-äthyl-N'-nitroharnstoff* (XIII). 5 g XII in 25 ccm konz. HNO_3 eingetragen u. dann auf Eis gegossen. Rückstand aus CCl_4 krystallisiert; weiße Nädelchen, die die beiden Nitramin-Rkk., mit Phenol u. H_2SO_4 (grün) u. α-Naphthylamin u. Zink in Eg. (violett) gaben. Auf die Trennung des Isomerengemisches wurde verzichtet. — *4,6-Dinitro-3-bromanilin.* Voriges mit W. verkocht. F. 178°. In geringer Menge entsteht daneben das *2,6-Dinitro-3-bromanilin* vom F. 135°, wl. in W. u. Lg., ll. in Bzl., Chlf., CCl_4, Aceton, A. u. Ae. — *4,6-Dinitro-3-bromphenylmethylurethan,* $C_8H_6O_6N_3Br$. (XIV) aus XIII durch Verkochen mit Methanol. Aus Methanol F. 193°. Daneben entstand das *2,6-Dinitro-3-bromphenylmethylurethan* vom F. 81°. Die Trennung der beiden Isomeren war durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chlf. möglich. — *4,6-Dinitro-*

3-bromanilin. Aus dem vorvorigen durch Hydrolyse mit konz. H_2SO_4. F. 175°. Einw. von Na-Methylat wie oben lieferte X. — *2,6-Dinitro-3-bromanilin.* Durch Hydrolyse des vorvorigen, feine dunkle Nädelchen. Aus A. F. 134°. Einw. von Anilin wie oben ergab XI. — *4,6-Dinitro-3-bromphenyläthylurethan,* $C_9H_8O_6N_3Br$. XIII mit A. verkocht. F. 110°, ll. in Ä., Aceton, Bzl., Chlf., CCl_4 u. h. A. Daneben entstand *2,6-Dinitro-3-bromphenyläthylurethan,* F. 173°, wl. in W. u. CCl_4, ll. in Ä., Aceton, Bzl., Chlf. u. h. A. Die Hydrolyse dieser beiden Prodd. ergab 4,6- bzw. 2,6-Dinitro-3-bromanilin. — *2,4,6-Trinitro-3-bromphenylmethylurethan,* $C_8H_5O_8N_4Br$. 1. XIV mit einer Mischung von konz. HNO_3 u. H_2SO_4 nitriert. 2. XII wie oben nitriert u. Nitrierungsprodd. mit Methanol verkocht; außer dem Trinitroderiv. wurden in diesem Falle auch XIV u. sein 2,6-Isomeres isoliert. 3. m-Bromphenylmethylurethan mit HNO_3 allein in üblicher Weise nitriert. Auch bei dieser Rk. bildet sich XIV u. sehr wenig des 2,6-Isomeren. Aus Methanol F. 230°, ll. in Aceton u. h. A., wl. in allen anderen Lösungsmm. — *2,4,6-Trinitro-3-bromphenyläthylurethan.* Ein Gemisch von XIV mit seinem 2,6-Isomeren mit HNO_3 u. H_2SO_4 wie oben nitriert. Das Prod. ist schwer rein zu erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus A. F. 176°. — *Brompikramid,* $C_6H_3O_6N_4Br$. 1. Durch Hydrolyse der beiden vorigen. 2. 3-Bromphenyläthylurethan mit HNO_3 allein nitriert u. das entstandene Trinitroderiv., nach Abtrennen des 4,6- u. 2,6-Dinitro-3-bromphenyläthylurethans, hydrolysiert. Aus A. F. 213°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** ([4] 15). 141—62. 15/2. 1934. Leiden, Univ.) SCHICKE.

Julius v. Braun und **Walter Pinkernelle**, *Synthese von Monoacylderivaten aliphatischer Diamine.* Zur Herst. von Verbb. Ac·NH—R—NH_2 wurde versucht, in dem Acylderiv. einer halogenhaltigen Base das Halogen durch die Triazo- oder Nitrogruppe zu ersetzen u. diese dann zu NH_2 zu reduzieren. Der Ersatz von J in Verbb. wie $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot J$ oder II durch N_3 ließ sich nicht glatt bewerkstelligen. Um so gangbarer erwies sich der Weg über die NO_2-Verbb.: Aus den Acylaminojodverbb. erhält man mit $AgNO_2$ die entsprechenden Acylaminonitrokörper, im Gemisch mit den isomeren Salpetrigsäureestern; entweder präpariert man die ersteren heraus u. reduziert sie, oder man zers. die letzteren mit w. CH_3OH u. unterwirft die NO_2-Verbb., ohne Abtrennung der gebildeten Acylaminoalkohole der Hydrierung, wobei die in Säure l., leicht rein isolierbaren Acylaminoalkylamine resultierten.

II $C_6H_4 < {CO \atop CO} > N \cdot [CH_2]_3 \cdot J$ III $C_6H_4 < {CO \atop CO} > N \cdot [CH_2]_3 \cdot NH_2$

Versuche. *ε-Jodamylbenzamid,* $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot J$ gibt in w. Ä. mit 2 Mol. $AgNO_2$ *ε-Benzamido-α-nitropentan,* $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NO_2$ (A), F. 76° u. den isomeren Salpetrigsäureester, der mit sd. CH_3OH neben wenig NO_2-Verb. (6%) den *ε-Benzamidoamylalkohol,* $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot OH$ gibt, Kp.$_{0,2}$ ca. 200°. — Benzamidonitropentan gibt mit $SnCl_2$, besser mit Pd + H_2 in $CH_3 \cdot OH$ das *Monobenzoylcadaverin,* $C_{12}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$ (mit **H. Hartmann**). Kp.$_{0,1}$ 180—185°. — *Chlorhydrat,* $C_{12}H_{19}ON_2Cl$, aus A., F. 143°. — Gibt beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN die *Dibenzoylverb.,* F. 132°. Gibt mit w. Essigsäureanhydrid die *gemischte Benzoylacetylverb.,* $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$; F. 119°. — *δ-Jodbutylbenzamid,* Bldg. aus der entsprechenden Cl-Verb., die man durch halbseitige PCl_3-Spaltung des *Dibenzoylputrescins* gewinnt (vgl. v. BRAUN u. LEMKE, C. **1923**. I. 410); dieses erhält man aus Adipinsäure in H_2SO_4 nach K. F. SCHMIDT mit N_3H in $CHCl_3$ u. Benzoylierung. — *δ-Chlorbutylbenzamid,* F. 58—60°. — Die J-Verb. gibt mit Ag-Nitrit ein in Ä. ll. Gemisch des Salpetrigsäureesters u. des NO_2-Körpers; die Zers. des ersteren mit CH_3OH ergab ein nicht krystallisierendes Gemisch der NO_2-Verb. u. des *δ-Benzamidobutylalkohols,* $C_{11}H_{15}O_2N$; Kp.$_{0,3}$ ca. 180—200°; aus Ä., F. 71 bis 73°. — Nach kurzem Kochen mit CH_3OH gibt die methylalkoh. Fl. bei Hydrierung mit Pd + H_2 das feste *Chlorhydrat des Benzoylputrescins,* $C_{11}H_{17}ON_2Cl$, aus A. + äth. HCl; aus A., F. 167°. — $C_{22}H_{34}O_2N_4Cl_6Pt$, F. 213° (Zers.). — Das Chlorhydrat gibt in A. + 1 At Na freies *Benzoylputrescin,* $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$. Kp.$_{0,1}$ 176—178°. — *Pikrat,* F. 168—170°. — *Symm. Benzoylacetylputrescin,* $C_{13}H_{18}O_2N_2$, F. 143°. — *Dibenzoylputrescin,* F. 177°. — *γ-Nitropropylphthalimid;* Kp.$_{0,1}$ 184—185°; l. in NaOH unter Ringöffnung; macht man kongosauer, scheidet sich *Säure* $C_{11}H_{12}O_5N_2 = C_6H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_2 \cdot NO_2$ ab; Blättchen, F. 119°; beim Erhitzen schließt sich wieder der Ring. Der Nitrokörper gibt beim Bromieren in alkal. Lsg. *Verb.* $C_{11}H_{10}O_5N_2Br_2 = C_6H_4(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot NO_2$; F. 147°. — Die NO_2-Verb. gibt bei katalyt. Hydrierung in $CH_3 \cdot OH$ das *Phthalyltrimethylendiamin* (III); *Chlorhydrat,* $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl$, aus A., F. 171°. — $C_{22}H_{26}O_4N_4Cl_6Pt$, aus W., F. 239° (Zers.).

— *Au-Salz*, F. 294—296°. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{14}O_3N_2$, F. 256°. — Die Rk. verläuft hier etwas komplizierter; es läßt sich noch ein viel tiefer schm. Prod. der Acetylierung fassen, bei dessen Bldg. wohl der ringförmige Teil des Mol. beteiligt ist. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1056—60. 6/6. 1934. Frankfurt a. M., Univ.) Busch.

Frederick Challenger und **Oswald V. Richards**, *Organoderivate des Wismuts und Thalliums. Triphenylbismutindihydroxyd*, dessen Darst. früher (C. **1920**. III. 507. **1922**. III. 251) nicht gelang, wurde jetzt aus dem Dichlorid u. wss. Ag_2O erhalten. Es zers. sich leicht oberhalb 100°, langsamer in k. Lsgg. unter Bldg. von $(C_6H_5)_3Bi$ u. $Bi(OH)_3$. In A., n- u. Isopropylalkohol treten infolge Oxydation Acetaldehyd, Propionaldehyd u. Aceton auf. Die Zers. verläuft wahrscheinlich so:

$$(C_6H_5)_3Bi(OH)_2 \longrightarrow C_6H_6 + (C_6H_5)_2BiO_2H \longrightarrow (C_6H_5)_2Bi\cdot OH + O;$$
$$3(C_6H_5)_2Bi\cdot OH = 2(C_6H_5)_3Bi + Bi(OH)_3.$$

— Durch Umsetzung des Dihydroxyds oder Dichlorids mit KCN u. NaN_3 entstehen das *Oxycyanid* u. *Diazid*, welche in sd. W. leicht $C_6H_5\cdot CN$ bzw. $C_6H_5\cdot N_3$ abspalten. Das Oxycyanid liefert in h. A. $(C_6H_5)_3Bi$, $(C_6H_5)_2Bi\cdot CN$, $C_6H_5\cdot CN$ u. anorgan. Prodd. Das Diazid zerfällt bei 95° in $(C_6H_5)_3Bi$, $C_6H_5\cdot N_3$ u. $(C_6H_5)_2BiN_3$. Da das Dicyanid unbekannt ist, wurde ein trockenes Gemisch von 1 Mol. Dichlorid u. 2 Moll. KCN erhitzt; $C_6H_5\cdot CN$ trat unter 130° nicht u. erst bei 190° stark auf, obwohl nach der Stellung von N_3 u. CN in der elektrochem. Reihe (vgl. C. **1927**. I. 2411) das Dicyanid leichter zerfallen sollte als das Diazid. — Weitere Organothalliumverbb. wurden einerseits vom Phenylthalliumdichlorid, andererseits von den Arylborsäuren aus dargestellt (vgl. C. **1931**. II. 1698). — Die Arylborsäuren liefern mit HgO u. W. *Quecksilberdiaryle* mit vorzüglichen Ausbeuten. — *n-Propylborsäure* ist viel weniger reaktionsfähig als die Arylborsäuren. Sie wird von W. allein oder von $TlCl_3$ u. W. bei 140° nicht angegriffen. Mit $HgCl_2$ u. W. reagiert sie in der Kälte kaum, bei 100° wie folgt:

$$\text{a)}\ C_3H_7\cdot B(OH)_2 + HgCl_2 + H_2O = C_3H_7\cdot HgCl + B(OH)_3 + HCl;$$
$$\text{b)}\ C_3H_7\cdot HgCl + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + C_3H_7Cl.$$

b ist Nebenrk., tritt aber bei 140—150° mehr hervor. — Arylthalliumdichloride reagieren mit $HgCl_2$ wie folgt: $ArTlCl_2 + HgCl_2 = ArHgCl + TlCl_3$. — Die Verbb. $C_6H_5\cdot TlHal_2$ verbinden sich mit Pyridin im Verhältnis 1 : 1, die Verbb. Ar_2TlHal nicht. — Bei der Umsetzung von $C_6H_5\cdot TlCl_2$ mit C_2H_5MgBr u. $C_6H_{11}MgBr$ entstanden Gemische von Diphenyl- u. Dialkylthalliumhalogeniden, aber keine gemischten Halogenide. — $(C_6H_5)_3Bi$ liefert mit $AgNO_3$ die von Krause u. Schmitz (C. **1920**. I. 332) beschriebene Verb. $AgNO_3,2C_6H_5Ag$.

Versuche. *Triphenylbismutindihydroxyd*, $C_{18}H_{17}O_2Bi$. Je 1 Mol. $(C_6H_5)_3BiCl_2$ u. Ag_2O in k., ausgekochtem W. 8 Stdn. geschüttelt, Filtrat langsam in großen, evakuierten Kolben bei 35—40° eingetropft. Amorph, heftige Zers. bei 100—120°, in W. jetzt zwl., wl. in PAe., Ä., zl. in Aceton, ll. in A., Chlf. — Das früher (C. **1920**. III. 507) beschriebene *Triphenylbismutinoxychlorid* wird am besten durch Extraktion des Dichlorids mit h. wss. NH_4OH u. Fällen mit gesätt. NH_4Cl-Lsg. erhalten. — *Triphenylbismutinoxycyanid*, $C_{19}H_{16}ONBi$. Durch 5-std. Schütteln von 1 Mol. Dichlorid mit 4 Moll. wss. KCN-Lsg. Aus Chlf. + PAe. Nadeln, F. 136° unter Rotfärbung. — *Triphenylbismutindiazid*, $C_{18}H_{15}N_6Bi$. Ebenso mit NaN_3. Aus Chlf.-PAe. dicke Nadeln, F. 95°, bei plötzlichem Erhitzen heftig explodierend. — *Diphenylazidobismutin*, $C_{12}H_{10}N_3Bi$. Voriges allmählich auf 100° erwärmt, mit k. PAe. extrahiert. Rückstand lieferte aus A. mkr. Krystalle, F. 168°. Wird durch HCl zu N_3H, C_6H_6 u. $BiCl_3$ zers. — *Kaliumphenylthallicyanid*, $C_9H_5N_3KTl = K[C_6H_5\cdot Tl(CN)_3]$. Aus 1 Mol. $C_6H_5\cdot TlCl_2$ u. 4 Moll. KCN in w. W. Aus W. Platten, F. 265,5° (Zers.). — *Diphenylthalliumcyanid*, $C_{13}H_{10}NTl$. Durch Kochen einer wss. Lsg. des vorigen, entsprechend der Rk.:

$$2K[C_6H_5\cdot Tl(CN)_3] = 2KCN + (C_6H_5)_2Tl\cdot CN + Tl(CN)_3.$$

Dicker Nd., nach Waschen mit h. A. u. Aceton F. 318° (Zers.), wl. — *Phenylthalliumdicyanid*, $C_8H_5N_2Tl$. Durch 5-std. Schütteln von 1 Mol. $C_6H_5\cdot TlCl_2$ u. 2 Mol. KCN in W. Aus W. Nadeln, F. 228° unter Schwärzung u. Abspaltung von $C_6H_5\cdot CN$. — *Phenylthalliumdithiocyanat*, $C_8H_5N_2S_2Tl$. Ebenso mit n. KSCN-Lsg. Aus W. Nadeln, Zers. 100 bis 120° unter Rötung u. Abspaltung von $C_6H_5\cdot SCN$, wl. in W., ll. in KSCN-Lsg. Mit KJ Bldg. von C_6H_5J. — *Phenylthalliumdiazid*, $C_6H_5N_6Tl$. Mit NaN_3. Aus W. Blättchen, kein F., beständig bis 200°, bei plötzlichem Erhitzen explodierend. Mit KJ Bldg. von C_6H_5J. — *Phenylthalliumdihydroxyd*, $C_6H_7O_2Tl$. Mit 0,2-n. NaOH bis zur alkal. Rk. Gelatinös, Zers. 280—285°, meist unl. — *p-Tolylthalliumdichlorid*, $C_7H_7Cl_2Tl$. Aus 1 Mol. p-Tolylborsäure u. 3 Moll. $TlCl_3$ in wenig sd. W. Aus W., F. 223—224°, weniger beständig als die Phenylverb. — *Di-p-tolylthalliumchlorid*, $C_{14}H_{14}ClTl$. Aus

vorigem mit sd. W. oder besser direkt aus 1 Mol. $TlCl_3$ u. 2 Moll. p-Tolylborsäure. Vgl. Goddard u. Goddard (C. **1922**. III. 249). — Analog aus p-Bromphenylborsäure (diese vgl. König u. Scharrnbeck, C. **1931**. I. 262): *p-Bromphenylthalliumdichlorid*, $C_6H_4Cl_2BrTl$, F. 262—263°. *Di-[p-bromphenyl]-thalliumchlorid*, $C_{12}H_8ClBr_2Tl$, aus Pyridin Krystalle, Zers. > 300°. — *Diphenylthalliumchlorid*. Aus je 1 Mol. Phenylborsäure u. $C_6H_5 \cdot TlCl_2$ in sd. W. — *Phenyl-p-tolylthalliumchlorid*, $C_{13}H_{12}ClTl$. Aus je 1 Mol. p-Tolylborsäure u. $C_6H_5 \cdot TlCl_2$ oder Phenylborsäure u. (p)$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TlCl_2$ in sd. W. Aus Pyridin, F. > 300°. — *Phenylquecksilberchlorid*. Aus $C_6H_5 \cdot TlCl_2$ u. überschüssigem $HgCl_2$ in sd. W. Aus A., F. 251°. — *p-Bromphenylquecksilberchlorid*. Analog. Aus A.-Bzl. Krystalle, F. 253°. Die Angabe 235° von König u. Scharrnbeck (l. c.) ist unrichtig. — Verb. $C_6H_5 \cdot TlCl_2, C_5H_5N$. Lsg. des Dichlorids in Pyridin langsam mit PAe. versetzt. Aus A. Nadeln, F. 172° (Zers.). Mit KJ Bldg. von C_6H_5J. Mit k. verd. HCl Spaltung in die Komponenten, beim Kochen Bldg. von $(C_6H_5)_2TlCl$; aus der sauren Lsg. Verb. $2TlCl_3, 3(C_5H_5N, HCl)$, F. 130°. — Verb. $C_6H_5 \cdot TlBr_2, C_5H_5N$. Analog. Aus A. + PAe., dann A. Blättchen, F. 85°. Mit HBr Bldg. von $(C_6H_5)_2TlBr$ u. Verb. $2TlBr_3, 3(C_5H_5N, HBr)$, F. 178°. — *Dicyclohexylthalliumjodid*, $C_{12}H_{22}JTl$. Aus $C_6H_5 \cdot TlCl_2$ u. $C_6H_{11}MgBr$. Krystalle, F. > 300°. — *Quecksilberdiphenyl*. Aus 2 Moll. Phenylborsäure u. 1 Mol. HgO in sd. W. (1 Stde.). Aus A., F. 124°. — Analog: *Quecksilberdi-p-tolyl*, aus Bzl., F. 236°. *Quecksilberdi-[p-bromphenyl]*, aus Bzl., F. 240°. *Quecksilberdi-[m-nitrophenyl]*, $C_{12}H_8O_4N_2Hg$, aus Xylol, F. 286—287°. — *Silberphenyl-Silbernitrat*, $AgNO_3, 2C_6H_5Ag$. $(C_6H_5)_3Bi$ mit überschüssiger gesätt. alkoh. $AgNO_3$-Lsg. in schwarzer Flasche 30 Min. geschüttelt, gelben Nd. mit A. u. Ä. gewaschen. Unl. in organ. Solventien, zersetzlich. Bei 80° explosiver Zerfall in Diphenyl, Ag u. $AgNO_3$. Gleiche Zers. durch Dampfdest. Sehr reaktionsfähig (vgl. Original). — $(C_6H_5)_3Bi$ setzt sich mit wasserfreiem $CuCl_2$ in absol. Ä. um zu $(C_6H_5)_2BiCl$, C_6H_5Cl u. CuCl. Analog mit $CuBr_2$. — $(C_6H_5)_2Hg$ setzt sich mit $CuBr_2$ in Ä. um zu C_6H_5HgBr, C_6H_5Br u. CuBr. (J. chem. Soc. London **1934**. 405—11. April. Leeds, Univ.) Lindenbaum.

A. N. Nesmejanow und **R. Ch. Freidlina**, *Die Reaktionen des Phenylarsins mit organischen Quecksilber-, Blei- und Zinnverbindungen.* Vff. haben *Phenylarsin* mit folgenden metallorgan. Verbb. umgesetzt: $C_6H_5 \cdot HgCl$, $(C_6H_5)_2Hg$, $(C_6H_5)_2PbCl_2$, $(C_6H_5)_2PbJ_2$, $(C_6H_5)_4Pb$, $(C_2H_5)_4Pb$, $(C_6H_5)_4Sn$, $(C_6H_5)_2Sn(C_2H_5)_2$, $(C_2H_5)_4Sn$ u. $(C_2H_5)_2SnCl_2$. Am leichtesten reagieren die Hg-Verbb. (schon bei Raumtemp.), am schwersten die Sn-Verbb. (erst bei längerem Erhitzen auf 200—250°). Falls überhaupt Rk. eintrat, wurden die Phenyle als C_6H_6 abgespalten u. das $C_6H_5 \cdot AsH_2$ nach Abgabe der 2 H in *Arsenobenzol* umgewandelt. Analog verhalten sich die symm. aliphat. Verbb., reagieren aber schwerer. Das Arsenobenzol wurde entweder als solches isoliert, oder es wurde in Fällen hoher Einw.-Temp., z. B. beim $(C_2H_5)_4Pb$ u. bei den Sn-Verbb., wie folgt zers.: $2\,C_6H_5 \cdot As : As \cdot C_6H_5 = (C_6H_5)_2As \cdot As(C_6H_5)_2 + 2\,As$; das Tetraphenyldiarsyl wurde nach Oxydation an der Luft als Diphenylarsinsäure identifiziert. Alle rein organ. Metallverbb. geben also ihre Radikale als KW-stoffe ab u. liefern freies Metall. Die gemischten metallorgan. Verbb. spalten auffallenderweise ihre Phenyle leichter ab als die Halogenatome. $C_6H_5 \cdot HgCl$ reagiert zwar quantitativ nach A, aber die Verbb. $(C_6H_5)_2PbX_2$ reagieren quantitativ nach B:

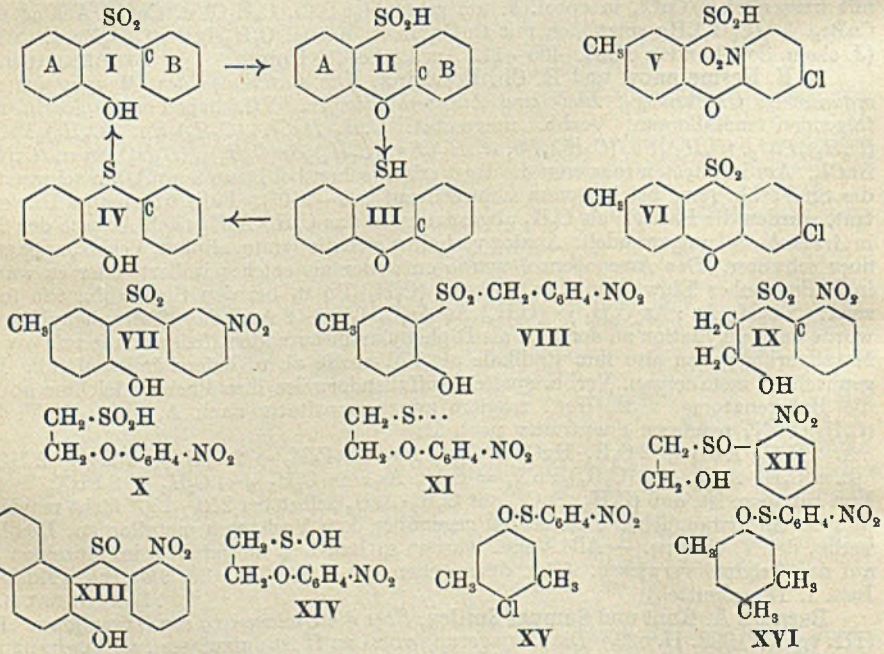
A. $2\,C_6H_5 \cdot AsH_2 + 2\,C_6H_5 \cdot HgCl = C_6H_5 \cdot As : As \cdot C_6H_5 + 2\,C_6H_6 + 2\,Hg + 2\,HCl$

B. $2\,C_6H_5 \cdot AsH_2 + 2\,(C_6H_5)_2PbX_2 = C_6H_5 \cdot As : As \cdot C_6H_5 + 4\,C_6H_6 + 2\,PbX_2$

Von Interesse ist, daß $(C_2H_5)_2SnCl_2$ mit $C_6H_5 \cdot AsH_2$ selbst bei 240—250° nicht reagiert; dies ist ein erstaunlicher Unterschied gegenüber dem Verh. von metallorgan. Dichlorverbb. der V. Gruppe. — Alle Verss. wurden in Bzl.-Lsg. ausgeführt; im einzelnen sei auf das Original verwiesen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 735—38. 9/5. 1934. Moskau, Inst. f. Düngemittel.) Lindenbaum.

Bernard A. Kent und **Samuel Smiles**, *Über die Umlagerung von Oxysulfonen.* IV. (III. vgl. C. **1932**. II. 529.) Die Umlagerung von I zu II ist aufzufassen als Verdrängung des Sulfonyls von einem positiven C-Atom in B durch den O des o-Hydroxyls in A; notwendig hierfür ist die nahe Nachbarschaft des O-Atoms u. des positiven C-Atoms. — Die Rk. wird durch verschiedene Bedingungen, die erörtert werden, beeinflußt, u. a. durch Substitution in B. — Eine colorimetr. Methode zum Vergleich der Zeiten der Umwandlung von I in II beruht darauf, daß Sulfone vom Typ I mit einer o- oder p-Nitrogruppe in B in alkal. Medien intensiv rote Lsgg. geben, die Umlagerungsprodd., Sulfinsäuren vom Typ II dagegen blaßgelbe Lsgg.; die Methode ist aber nicht sehr zuverlässig. — Thioxinbldg. aus II ist ungewöhnlich; bei der Umwandlung von V in VI verläuft die Rk. langsam u. erst nach längerem Erhitzen. — In einer Tabelle werden die Zeiten

in Minuten zusammengestellt, in der die nachstehenden Sulfone Nr. 1—11 in $^1/_{15}$-n. Lsg. bei 50° in Lsgg. von NaOH in W., $NaOCH_3$ in CH_3OH, $NaOC_2H_5$ in C_2H_5OH u. $NaOC_3H_7$ (β) in C_3H_7OH (β), umgelagert werden. Die Sulfone 1—11 entsprechen Formel I; zuerst werden die Substituenten in A, dann die in B angegeben: 1. 5-Methyl u. 2-Nitro; 2. 3,5-Dimethyl u. 2-Nitro; 3. 5,6-Benzo u. 2-Nitro; 4. 5-Oxy u. 2-Nitro; 5. 5-Methoxy u. 2-Nitro; 6. 4-Oxy u. 2-Nitro; 7. 5-Methyl u. 4-Chlor-2-nitro; 8. 5-Methyl u. 2,4-Dinitro; 9. 5-Chlor u. 2-Nitro; 10. 5-Oxy u. 2-Carboxy; 11. 5-Methyl u. 3-Nitro. — Über den Einfluß der verschiedenen Substituenten vgl. Original. Umlagerung von *m-Nitrosulfon* (VII) u. *2-Nitrobenzylsulfon* (VIII), in denen das Sulfonyl an einem schwach positiven C gebunden ist, konnte nicht erzielt werden, desgleichen nicht bei 10. u. 11. — Die Umwandlung des Sulfons IX in X verläuft unter gewöhnlichen Bedingungen so schnell, daß die Messung der Zeit nach der angewandten Methode nicht möglich war. — Für einen befriedigenderen Vergleich der Aktivität von aliphat. u. aromat. OH wurden die Sulfoxyde herangezogen. Die 1. u. 3. entsprechenden *Mononitrosulfoxyde* (vgl. auch XIII) werden in Ggw. von 2-n. wss. Alkali nicht umgelagert; ihre Stabilität im Vergleich zu der der Sulfone ist auf den schwächer positiven Charakter des S im Thionyl im Vergleich zu dem des S im Sulfonyl zurückzuführen. — Daß, entsprechend der Theorie, aliphat. OH bei diesen Umlagerungen aktiver ist als aromat. OH, ergibt sich daraus, daß XII mit verd. Alkali rasch ein Gemisch von XI u. X gibt, den n. Zers.-Prodd. einer Sulfensäure XIV, die sich bei der Umlagerung bildet. — Das IX u. XII entsprechende Sulfid ist in Ggw. von Alkali beständig, entsprechend der leichten Umwandlung von *2-Thioloxyden* (III) in *2-Oxysulfide* (IV) in der aromat. Reihe. — Beispiele für die Umlagerung von III in IV vgl. den Versuchsteil, wobei die Thioloxyde nicht isoliert wurden.



Versuche. *4-Chlor-2-nitrophenyl-4'-oxy-m-tolylsulfid*, $C_{13}H_{10}O_3 \cdot NClS$, aus 4-Chlor-2-nitrophenylchlorthiol mit p-Kresol bei 100°; gelbe Nadeln, aus Essigsäure, F. 134°. — *Acetylderiv.*, $C_{15}H_{12}O_4NClS$; Nadeln, aus A., F. 86°. — *4-Chlor-2-nitrophenyl-4'-oxy-m-tolylsulfon*, $C_{13}H_{10}O_5NClS$ (Nr. 7), aus dem Sulfid in Essigsäure mit 30%ig. H_2O_2 bei 90°; Platten, aus Essigsäure, F. 157°. — *2-Nitro-2',5'-dioxydiphenylsulfon*, $C_{12}H_9O_6NS$ (Nr. 4); aus p-Benzochinon + 2-Nitrobenzolsulfinsäure in W. (15°); Nadeln, aus Essigsäure, F. 214°. — *2-Nitro-2',4'-dioxydiphenylsulfon*, $C_{12}H_9O_6NS$ (Nr. 6), aus dem entsprechenden *Sulfid* (aus 2-Nitrophenylchlorthiol + Resorcin in Chlf., F. 157°; *Acetylderiv.*, F. 94°) durch Oxydation des Acetylderiv. in Essigsäure mit 30%ig. H_2O_2

(90°) u. Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 in h. A.; blaßgelbe Nadeln, aus wss. A., F. 132°. — *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{13}O_8NS$, aus Essigsäure, F. 125°. — *2,4-Dinitrophenyl-4'-oxy-m-tolylsulfid*, $C_{13}H_{10}O_5N_2S$; aus 4-Oxy-m-tolylthiol (1 Mol.) + 2,4-Dinitrochlorbenzol (1 Mol) u. Na-Äthoxyd in sd. A.; gelbe Nadeln, aus Essigsäure, F. 123°. — *2,4'-Dinitrophenyl-4'-oxy-m-tolylsulfon*, $C_{13}H_{10}O_7N_2S$ (Nr. 8); aus dem Sulfid + H_2O_2 in Essigsäure; blaßgelbe Platten, F. 139—140°. — *3-Nitrophenyl-4'-oxy-m-tolylsulfid*, $C_{13}H_{11}O_3NS$ (vgl. VII); aus 3-Nitrophenyldisulfid, Umwandlung in das Chlorthiol + p-Kresol in w. Chlf.; blaßgelbe Nadeln, F. 112°. — *Acetylderiv.*, aus A., F. 96°. — *3-Nitrophenyl-4'-oxy-m-tolylsulfon*, $C_{13}H_{11}O_5NS$ (VII), aus dem Sulfid + H_2O_2 in Essigsäure; blaßgelbe Platten, F. 133°; gibt im Gegensatz zu dem 2-Nitro- u. dem 4-Nitroderiv. blaßgelbe Lsg. in wss. NaOH; keine Umlagerung mit wss. NaOH. — *2-Nitro-2'-oxy-3',5'-dimethyldiphenylsulfid*, $C_{14}H_{13}O_3NS$; aus m-4-Xylenol + 2-Nitrophenylchlorthiol (100°); gelbe Nadeln, aus Essigsäure, F. 123°. — *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{15}O_4NS$, F. 158°. — Das Oxysulfid gibt mit H_2O_2 *2-Nitro-2'-oxy-3',5'-dimethyldiphenylsulfon*, $C_{14}H_{13}O_5NS$ (Nr. 2); gelbe Platten, F. 178°. — *2-Nitro-2'-oxy-5'-methoxydiphenylsulfid*, $C_{13}H_{11}O_4NS$; aus 2-Nitrophenylchlorthiol + 4-Methoxyphenol (100°); gelbe Nadeln, aus Essigsäure, F. 135°. — Daraus: *2-Nitro-2'-oxy-5'-methoxydiphenylsulfon*, $C_{13}H_{11}O_6NS$ (Nr. 5); Platten, aus A., F. 152°. — *5'-Chlor-2-nitro-2'-oxydiphenylsulfid*, $C_{12}H_8O_3NClS$; aus 2-Nitrobenzolsulfinsäure + 4-Chlorphenol bei 100° unter vermindertem Druck; aus Essigsäure, F. 159°. — Daraus: *5'-Chlor-2-nitro-2'-oxydiphenylsulfon*, $C_{12}H_8O_5NClS$ (Nr. 9); Platten, aus Essigsäure, F. 175°. — *2-Nitrobenzyl-4'-oxy-m-tolylsulfon*, $C_{14}H_{13}O_5NS$ (VIII), aus dem Na-Salz von 4-Oxy-m-tolylthiol + 2-Nitrobenzylchlorid in A. bei Siedetemp. + 4 Mol. H_2O_2 in Essigsäure; Nadeln, aus A., F. 139°; unverändert in 2-n. NaOH-Lsg. bei 100—180°. — *2-Nitrophenyl-β-oxyäthylsulfoxyd*, $C_8H_9O_4NS$ (XII), blaßgelbe Nadeln, F. 157°. — *Acetylderiv.*, $C_{10}H_{11}O_5NS$, aus dem entsprechenden Sulfidacetat + H_2O_2 (30%ig) in Essigsäure bei 90—100°; gelbe Nadeln, aus Essigsäure, F. 113°. — *2-Nitrophenyl-β-oxyäthylsulfon*, $C_8H_9O_5NS$ (IX), aus dem Acetylderiv. von XII in Essigsäure + H_2O_2 (30%ig.) bei 100° + h. verd. H_2SO_4; Nadeln, F. 88°. — Die Darst. der Sulfone Nr. 1, 3 u. 10 wurden zusammen mit den Umlagerungsprodd. von Nr. 1 u. 3 früher beschrieben. — Die *Sulfinsäuren* wurden allgemein aus den Oxysulfonen in wss. NaOH-Lsg. (10%) beim Erwärmen auf 50—90° erhalten, bis die rote Färbung blaßgelb wurde u. mit wss. Aceton gereinigt. Die *Disulfide* wurden aus den Sulfinsäuren durch Erwärmen ihrer Lsgg. in Essigsäure + HJ u. SO_2 erhalten u. aus Essigsäure gereinigt. Die Umlagerung der diesen Disulfiden entsprechenden Thiole II—IV erfolgte allgemein durch Red. ersterer mit Glucose in Ggw. von Alkali (vgl. C. **1932**. I. 1522); eine bessere Methode wird in dem Fall des dem Sulfon 1. entsprechenden Disulfids beschrieben. — *4-Chlor-2-nitrophenyl-3'-sulfino-p-tolyläther*, $C_{13}H_{10}O_5NClS$ (V), aus Sulfon Nr. 7; Nadeln, F. 137°; die Sulfinsäuregruppe wird durch Oxydation des Na-Salzes mit Permanganat in wss. Lsg. u. Hydrolyse mit w. 60%ig. H_2SO_4 entfernt unter Bldg. von *4-Chlor-2-nitrophenyl-p-tolyläther*, $C_{13}H_{10}O_3NCl$; Platten, aus Leichtpetrol, F. 103°. — Die Sulfinsäure gibt *Di-4-p-chlor-o-nitrophenoxy-m-tolyldisulfid*, $C_{26}H_{18}O_6N_2Cl_2S_2$ (vgl. V); blaßgelbe Nadeln, F. 133°. Red. dieses Disulfids mit Glucose u. Alkalihydroxyd gibt *4-Chlor-2-nitrophenyl-4'-oxy-m-tolylsulfid* (s. o.). — Wenn bei der Darst. des Na-Sulfinats länger erhitzt wird, als zur Umlagerung des Sulfons notwendig ist, entsteht *3-Chlor-8-methylphenthioxin-10-dioxyd*, $C_{13}H_9O_3ClS$ (VI), F. 173°. — *2-Nitro-4'-oxy-2'-sulfinodiphenyläther*, $C_{12}H_9O_6NS$; aus Sulfon Nr. 4; F. 64°. — Gibt *Di-5-oxy-2-p-nitrophenoxyphenyldisulfid*, $C_{24}H_{10}O_8N_2S_2$, F. 207°. — Gibt bei Red. mit Glucose nach gleichzeitiger Umlagerung *2-Nitro-2',5'-dioxydiphenylsulfid*, $C_{12}H_9O_4NS$; F. 161°. Gibt bei Oxydation seines Acetylderiv. u. Hydrolyse das Sulfon Nr. 4. — *2-Nitro-5'-oxy-2'-sulfinodiphenyläther*, $C_{12}H_9O_6NS$, aus Sulfon Nr. 6; F. 107° (Zers.). — *2,4-Dinitrophenyl-3'-sulfino-p-tolyläther*, $C_{13}H_{10}O_7N_2S$, Bldg. zusammen mit Na-Dinitrophenoxyd aus Sulfon Nr. 8; F. 117—118°. — *2-Nitro-2'-sulfino-4',6'-dimethyldiphenyläther*, $C_{14}H_{13}O_5NS$, aus Sulfon Nr. 2; F. 129°. — Gibt *Di-2-o-nitrophenoxy-3,5-dimethylphenyldisulfid*, $C_{28}H_{24}O_6N_2S_2$; blaßgelbe Nadeln, F. 208°. — *2-Nitro-4'-methoxy-2'-sulfinodiphenyläther*, $C_{13}H_{11}O_6NS$, aus Sulfon Nr. 5; F. 122 bis 123°. — Gibt *Di-2-o-nitrophenoxy-5-methoxyphenyldisulfid*, $C_{26}H_{20}O_8N_2S_2$; blaßgelbe Nadeln, F. 114°. Gibt bei Red. mit Glucose in alkal. Lsg. das Sulfid, aus dem das Sulfon Nr. 5 erhalten wird. — *4'-Chlor-2-nitro-2'-sulfinodiphenyläther*, $C_{12}H_8O_5NClS$; F. 117—118°; entsteht langsam aus dem Sulfon Nr. 9 zusammen mit dem Thioxin; deshalb ist Vergleich mit der Aktivität anderer Sulfone nicht möglich. Das unl. Thioxin wird mit Ä. entfernt u. die Sulfinsäure aus der wss. Lsg. isoliert. Diese gibt leicht das

Di-5-chlor-2-o-nitrophenoxyphenyldisulfid, $C_{24}H_{14}O_6N_2Cl_2S_2$; F. 159°. — Red. von *Di-4-o-nitrophenoxy-m-tolyldisulfid* erfolgt besser (s. o.) hier u. in anderen Fällen mit A. + Na-Sulfid + NaOH bei Siedetemp. unter Bldg. von *2-Nitrophenyl-4-oxy-m-tolylsulfid* (vgl. Sulfon Nr. 1). — *β-o-Nitrophenoxyäthansulfinsäure*, $C_8H_9O_5NS$ (X), aus 1 Mol. des Sulfons IX + 1,25 Mol. 0,5%ig. wss. NaOH; Nadeln, aus W., F. 121°. Unter stärkeren Bedingungen wird 2-Nitrophenol gebildet; die Sulfinsäure entsteht auch aus dem Sulfoxyd XII durch Umlagerung, gibt mit HJ u. SO_2 in w., verd. Essigsäure (50%) *Di-β-o-nitrophenoxyäthyldisulfid*, $C_{16}H_{16}O_6N_2S_2$ (XI); Nadeln, F. 76°; entsteht auch aus XII mit verd. NaOH-Lsg. — *Pseudocumenyl-2-nitrobenzolsulfenat*, $C_{15}H_{15}O_3NS$ (XVI), aus Nitrophenylchlorthiol + Pseudocumenol bei 100°; gelbe Nadeln, aus Propylalkohol, F. 162°; wird durch sd. Essigsäure nicht angegriffen u. langsam hydrolysiert durch sd. 2-n. NaOH unter Bldg. von *2-Nitrophenyldisulfid*. — Ähnlich entsteht *2-Chlor-m-5-xylyl-2-nitrobenzolsulfenat*, $C_{14}H_{12}O_3NClS$ (XV); gelbe Nadeln, aus Propylalkohol, F. 190°. (J. chem. Soc. London **1934**. 422—28. April. London, Kings Coll.) Busch.

Gilbert T. Morgan und **Alfred E. J. Pettet**, *Homologe des Phenols*. (Vgl. C. **1931**. II. 1086 u. früher.) Um die im Tieftemperaturteer vorkommenden höheren Phenole identifizieren zu können, ist es wertvoll, authent., synthet. dargestellte Proben derselben zu besitzen. Vff. beschreiben die Synthesen einiger Phenole von der allgemeinen Formel C_9H_{11}·OH, nämlich des *2,3,6-Trimethyl-*, *2-Methyl-5-äthyl-*, *3-Methyl-5-äthyl-* u. *4-Methyl-3-äthylphenols*.

Versuche. I. *2,3,6-Trimethylphenol*, $C_9H_{12}O$. Aus 2,3,6-Trimethylanilin, welches Huender (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **34** [1915]. 9) vom Pseudocumol aus synthetisiert hat, durch Diazotierung in verd. H_2SO_4 u. Zers. Aus PAe. Nadeln, F. 62°. *p-Xenylcarbamat*, $C_{22}H_{21}O_2N$, F. 189°. — II. *3-Nitro-4-methylacetophenon*. HNO_3-H_2SO_4 in Lsg. von p-Methylacetophenon in konz. H_2SO_4 bei 0° eingerührt, auf Eis gegossen. Aus A., F. 62°. Vgl. Brady u. Day (C. **1934**. I. 2113). — *3-Amino-4-methylacetophenon*, $C_9H_{11}ON$. Aus vorigem wie l. c. Aus PAe. Blättchen, F. 81°. — *3-Oxy-4-methylacetophenon*, $C_9H_{10}O_2$. Voriges in verd. H_2SO_4 diazotiert, in sd. 20%ig. H_2SO_4 gegossen. Aus PAe., dann Bzl. Prismen, F. 119—120°. — *2-Methyl-5-äthylphenol*, $C_9H_{12}O$. Durch Clemmensen-Red. des vorigen u. Dampfdest. Kp. 224°. *p-Xenylcarbamat*, $C_{22}H_{21}O_2N$, F. 160°. — III. *6-Nitro-2-methyl-4-äthylacetanilid*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$. Bekanntes 2-Methyl-4-äthylacetanilid in Eg. gel., rauch. HNO_3 eingetropft (Temp. bis 40°), später auf Eis gegossen. Aus verd. A. hellgelbe Nadeln, F. 142°. — *6-Nitro-2-methyl-4-äthylanilin*, $C_9H_{12}O_2N_2$. Durch 5-std. Kochen des vorigen mit 25%ig. HCl. Aus PAe. rote Prismen, F. 64°. — *1-Nitro-3-methyl-5-äthylbenzol*, $C_9H_{11}O_2N$. Voriges in 80%ig. H_2SO_4 diazotiert, in sd. A. gegossen, A. entfernt, mit Dampf dest. Gelbes Öl, Kp. 262—264°. — *3-Methyl-5-äthylanilin*, $C_9H_{13}N$. Voriges in 1%ig. HCl suspendiert, bei 95—100° Fe-Feilicht eingetragen, ammoniakalisiert u. mit Dampf dest. Kp. 233°. *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{15}ON$, F. 111°. — *3-Methyl-5-äthylphenol*, $C_9H_{12}O$. Aus vorigem durch Diazork. wie oben. Aus PAe. Prismen, F. 51°, Kp. 233°, genau wie m-Xylenol-(5) riechend. *Phenylcarbamat*, F. 151°. *p-Xenylcarbamat*, $C_{22}H_{21}O_2N$, F. 125°. *p-Xenoat*, $C_{22}H_{20}O_2$, F. 70°. — Konst.-Beweis: *5-Methoxyisophthalsäuremethylester*, $C_{11}H_{12}O_5$. Methyläther des vorigen in 5%ig. NaOH bei 95—100° mit $KMnO_4$-Lsg. oxydiert, isolierte Säure verestert. Aus PAe., F. 109°. — Wird 2-Methyl-4-äthylacetanilid in Ggw. von H_2SO_4 nitriert, so entsteht *5-Nitro-2-methyl-4-äthylacetanilid*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$, F. 143°. Daraus wie oben: *5-Nitro-2-methyl-4-äthylanilin*, $C_9H_{12}O_2N_2$, goldene Nadeln, F. 74°. *1-Nitro-4-methyl-2-äthylbenzol*, $C_9H_{11}O_2N$, Kp. 253—263°. *4-Methyl-2-äthylanilin*, Kp. 230°; *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{15}ON$, F. 132°. Daraus das von Hill u. Graf (J. Amer. chem. Soc. **37** [1915]. 1843) synthetisierte *4-Methyl-2-äthylphenol*; *Phenylcarbamat*, F. 99°. — IV. *3-Methyl-4-äthylanilin*, $C_9H_{13}N$. 500 g m-Toluidin, 580 g $ZnCl_2$ u. 220 g absol. A. im Autoklaven 6 Stdn. auf 280° erhitzt, in konz. HCl gel., überschüssiges NH_4OH zugefügt u. ausgeäthert, in phenol., neutrales u. bas. Öl zerlegt, letzteres fraktioniert, Sulfate der Fraktion 220—250° (760 mm) aus 10%ig. H_2SO_4 umkrystallisiert u. zers. Kp. 236°. *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{15}ON$, aus PAe. perlige Blättchen, F. 90°. Konst.-Beweis durch Umwandlung auf dem Diazowege in das von v. Auwers u. Mauss (C. **1928**. I. 1853) synthetisierte *3-Methyl-4-äthylphenol*, Kp. 235°, F. 26°; *p-Xenylcarbamat*, $C_{22}H_{21}O_2N$, F. 152°. — *6-Nitro-3-methyl-4-äthylacetanilid*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$. In Eg. mit HNO_3 wie oben. Aus A. gelbe Nadeln, F. 103°. Aus der alkoh. Mutterlauge ein *Isomeres*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$, aus PAe. farblose Nadeln, F. 109°. — *6-Nitro-3-methyl-4-äthylanilin*, $C_9H_{12}O_2N_2$, aus CCl_4 dunkelorangene Prismen, F. 90°. — *1-Nitro-4-methyl-3-*

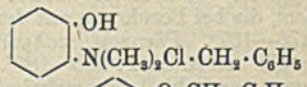
äthylbenzol, $C_9H_{11}O_2N$. Aus vorigem wie oben. Kp. 271°, F. 23°. — *4-Methyl-3-äthylanilin*, Kp. 234—235°. *Acetylderiv.*, $C_{11}H_{15}ON$, F. 88° (HILL u. GRAF, l. c.). — *4-Methyl-3-äthylphenol*, $C_9H_{12}O$. Wie oben. Kp. 234—235°. *p-Xenylcarbamat*, $C_{22}H_{21}O_2N$, F. 162°. (J. chem. Soc. London **1934**. 418—22. April. Teddington [Middlesex], Chem. Res. Lab.) LINDENBAUM.

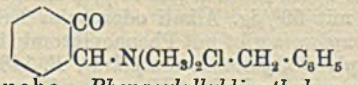
G. Tierie, *Verdrängung der tertiären Butylgruppe durch die Nitrogruppe.* Bei der Nitrierung von p-tert. Butylphenol isolierte SCHAAF (C. **1932**. I. 2315) über das 2,6-Dinitro-4-tert.-butylphenol (im Original fälschlich 3,5-Dinitro-, D. Ref.) eine Verb., der er die Konst. des Tetranitro-p-isopropylphenols (I) (F. 122°) zuschrieb. Vf. hat diese Verss. wiederholt u. festgestellt, daß I *Pikrinsäure* ist, die durch F. u. Misch-F. identifiziert wurde. Bei der Nitrierung tritt also an Stelle der tert. Butylgruppe eine Nitrogruppe. In ähnlicher Weise entsteht Pikrinsäure aus Tyrosin u. ihre Bldg. bei der Nitrierung tyrosinhaltiger Proteine, wie Seide u. Wolle, findet nun durch die Verdrängung des Alaninrestes durch die Nitrogruppe ihre Erklärung. Vf. gibt sodann eine Zusammenstellung ähnlicher, in der Literatur beschriebener Fälle, in denen Ersatz von Alkylgruppen durch Nitrogruppen stattfindet. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** ([4] 15). 126—27. 15/2. 1934. Leiden, Univ.) SCHICKE.

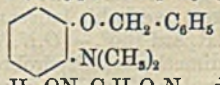
John L. Dunn und **Thomas S. Stevens**, *Zersetzung von quaternären Ammoniumsalzen.* VIII. *Notwendige strukturelle Bedingungen für die Wanderung von Radikalen.* (VII. vgl. C. **1932**. II. 1774.) Die früheren Unterss. haben gezeigt, daß die Wanderungstendenz eines Radikals R bei der Umlagerung I ⟶ II mit seiner Stabilität als Anion in Beziehung steht. Die neuen Vers.-Ergebnisse stimmen mit dem überein, was nach den früheren Befunden zu erwarten war. Eine Umlagerung I ⟶ II findet statt bei $R = CH_2:CH\cdot CH_2$ u. $C_6H_5\cdot C:C\cdot CH_2$. Das Salz mit $R = O_2N\cdot CH_2$, das wegen der Unbeständigkeit von prim. u. sek. Nitroverbb. untersucht werden sollte, konnte nicht dargestellt werden; ebenso gelang es nicht, Salze mit den Radikalen $CH:C\cdot CH_2$, $C_6H_5\cdot C(CH_3)_2$, $(C_6H_5)_3C\cdot CH_2$, $(CH_3)_3C$ u. CH_3O— darzustellen, die teils keine α-ständigen H-Atome enthalten oder als Verbb. mit besonderer Anhäufung von C_6H_5-Gruppen oder (im Fall von CH_3O) wegen ihres eindeutigen elektrochem. Charakters untersucht werden sollten. Die Verbb. mit $R = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2$, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$, CH_3 u. $C_6H_{11}\cdot CH_2$ reagieren unter den Bedingungen, die z. B. bei $R = C_6H_5\cdot CH_2$ zur Umlagerung führen, nur langsam u. werden dabei zers.; diese Zers. beweist aber nicht, daß keine Umlagerung erfolgt, sondern nur, daß die Zers. rascher verläuft als die Umlagerung. — Verss., die Phenacylgruppe in I durch Einschaltung von CH_2 zu modifizieren, konnten nicht durchgeführt werden, weil bei der Einw. von $C_6H_5\cdot CH_2Cl$ auf *ω-Dimethylaminopropiophenon* ausschließlich Dibenzyldimethylammoniumchlorid entsteht. — Das Salz III wurde untersucht, weil seine hypothet. Ketonform IV Analogie mit I aufweist. Beim Erhitzen mit $NaNH_2$ wandert $C_6H_5\cdot CH_2$ nicht an C, sondern an O, u. es entsteht V.

I $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NR(CH_3)_2Br$

II $C_6H_5\cdot CO\cdot CHR\cdot N(CH_3)_2$

III 

IV 

V 

Versuche. *Phenacylallyldimethylammoniumpikrat*, $C_{13}H_{18}ON\cdot C_6H_2O_7N_3$, durch Umsetzung von Allyldimethylamin mit Phenacylbromid in Ä. u. Fällung mit Na-Pikrat u. Eg. Krystalle aus Methanol, F. 78—79°. Liefert nach Umsetzung mit H_2SO_4 u. Entfernung der Pikrinsäure beim Kochen mit 2,5 n-NaOH *ω-Dimethylamino-ω-allylacetophenon* (*Pikrat*, $C_{13}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$, Nadeln aus Bzl., F. 97—99°), dessen *Dimethylsulfatverb.* (Tafeln) bei der Dampfdest. mit Zn u. H_2SO_4 *Allylacetophenon* (*Semicarbazon*, F. 158—159°) liefert. — *α,β,γ-Tribrompropan* gibt bei der Dest. über KOH nicht *Propargylbromid* (HENRY [1870]), sondern *β-Bromallylbromid.* Dieses gibt mit $(CH_3)_2NH$ in 70%ig. A. bei 60—70° in 1 Woche *β-Bromallyldimethylamin*, Kp. 132 bis 134°. *Pikrat*, $C_5H_{10}NBr + C_6H_3O_7N_3$, gelbe Prismen aus Methanol, F. 94—95°. Durch Alkalien wird die Base entweder nicht angegriffen oder völlig zers. — *Phenacylphenylpropargyldimethylammoniumbromid* (I, $R = C_6H_5\cdot C:C\cdot CH_2$), aus Phenylpropargyldimethylamin (im Original irrtümlich: -piperidin u. darauf bezogene Summenformeln. D. Ref.) u. Phenacylbromid in Bzl. Würfel aus A.-Ä., F. 162°. Wird durch kaust. Alkali völlig zers.; bei kurzem Erhitzen mit Sodalsg. erhält man *ω-Dimethylamino-ω-phenylpropargylacetophenon* (II, $R = C_6H_5\cdot C:C\cdot CH_2$), amorph; HCl-Salz, Nadeln aus A.-

Ä., F. 167—168°; HBr-Salz + $^1/_2$ H_2O, Nadeln aus A.-Ä., färbt sich bei 130° dunkel, F. 182—183° (Zers.). Die ölige Dimethylsulfatverb. gibt bei Red. mit Zn-Staub u. H_2SO_4 u. nachfolgendem Erhitzen mit 77%ig. H_2SO_4 *α,γ-Dibenzoylpropan*, F. 66—67° aus PAe. — *ω-Piperidinoacetophenon*, als HBr-Salz ($C_{13}H_{17}ON$ + HBr, F. 227—228°) aus Piperidin u. Phenacylbromid in A. auf dem Wasserbad. — *α-Phenylisopropyldimethylamin*, aus α-Dimethylaminoisobutyronitril u. $C_6H_5 \cdot MgBr$. Reagiert nicht mit Phenacylbromid. *Pikrat*, $C_{11}H_{17}N$ + $C_6H_3O_7N_3$, gelbe Blättchen aus A., F. 205°. — *Phenacyl-β-phenyläthyldimethylammoniumbromid* gibt beim Erhitzen mit $NaNH_2$ auf 150—160° oder bei langem Kochen mit konz. NaOH 40% β-Phenyläthyldimethylamin u. anscheinend Styrol. — *γ-Phenylpropylamin*, durch Red. von β-Phenylpropionitril mit Na (20 Atome) u. sd. A. Ausbeute 30—40%. HCl-Salz, F. 218°. Aus dem HCl-Salz durch Methylierung nach Eschweiler *γ-Phenylpropyldimethylamin* (*Pikrat*, F. 99°). *Phenacyl-γ-phenylpropyldimethylammoniumbromid*, $C_{19}H_{24}ONBr$, aus dem vorigen u. Phenacylbromid in Bzl., Knötchen aus A.-Ä., F. 124—125°. Liefert beim Kochen mit überschüss. 25%ig. NaOH 60—70% γ-Phenylpropyldimethylamin u. Spuren einer neutralen Verb. (Nadeln aus A., F. 210°). Bei einem Vers. wurde eine geringe Menge eines *Pikrats* vom F. 103—104° isoliert (gelbe Prismen aus Ä.). Beim Erhitzen mit $NaNH_2$ auf 130—140° erhält man geringe Mengen Phenacyldimethylamin u. *Propenylbenzol* (Dibromid, Nadeln aus Methanol, F. 63—65°), das durch Einw. von Alkali auf das als primäres Abbauprod. anzunehmende Allylbenzol entsteht. Auch hier wurde bei einem Vers. das Pikrat vom F. 103—104° erhalten; dieses ist verschieden von den Pikraten des β-Oxy-β-phenyläthyldimethylamins u. der möglichen Additionsprodd. aus $(CH_3)_2NH$ u. Propenylbenzol. — *Phenacyldimethylaminpikrat*, F. 140—143°. *Methylopikrat*, aus A. oder Methanol tiefgelbe, kurze Prismen oder hellgelbe, feine Nadeln, die sich ineinander überführen lassen. F. beider Formen 137—139°. — *β-Dimethylamino-α-phenylpropanpikrat*, gelbe Prismen aus Methanol, F. 135—139°. *α-Dimethylamino-α-phenylpropan*, aus Dimethylaminophenylacetonitril u. $C_2H_5 \cdot MgBr$. Kp.$_{22}$ 100—105°. *Pikrat*, $C_{11}H_{17}N \cdot C_6H_7O_3N_3$, gelbe Prismen aus Aceton-Lg., F. 161 bis 164°. — *Triphenyläthyldimethylamin*, aus β,β,β-Triphenyläthylamin durch Methylierung nach Eschweiler. Würfel aus PAe., F. 110—112°. Reagiert nicht mit Phenacylbromid. $C_{22}H_{23}N$ + HCl, Würfel aus absol. A., F. 207—209°. — *Phenacylphenyldiäthylammoniumbromid*, $C_{18}H_{22}ONBr$, aus Phenacylbromid u. Diäthylanilin in etwas Aceton. Prismen aus A.-Ä., F. 150—152°. Liefert mit sd. 10%ig. KOH Phenacyläthylanilin, A. u. etwas Diäthylanilin. $NaOC_2H_5$-Lsg. wirkt in der Kälte nicht, bei 37° langsam unter Bldg. von Phenacyläthylanilin ein. — *Phenacyltrimethylammoniumbromid* gibt beim Erhitzen mit 25—30%ig. NaOH Trimethylamin u. geringe Mengen Benzoesäure u. Acetophenon u. reagiert mit $NaNH_2$ bei 170° explosionsartig. — *Hexahydrobenzylbromid*, Kp.$_{30}$ 79—81°. *Hexahydrobenzyldimethylamin*, mit $(CH_3)_2NH$ in 70%ig. A. auf dem Wasserbad. *Pikrat*, $C_9H_{19}N$ + $C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus Methanol, die bei Berührung mit der Mutterlauge in tieforangefarbene Prismen übergehen. F. 136—137°. *Phenacylhexahydrobenzyldimethylammoniumbromid*, $C_{17}H_{26}ONBr$, Mikrokrystalle aus A.-Ä., F. 185—187°. Wird bei 1-std. Kochen mit 10%ig. Lauge nicht umgelagert; verkohlt langsam beim Kochen mit 50%ig. Alkali oder beim Erhitzen mit $NaNH_2$ auf 160°. — *O,N,N-Trimethylhydroxylamin* gibt mit Phenacylbromid in Ä. Phenacyldimethylaminhydrobromid. — *Dibenzyldimethylammoniumpikrat*, F. 148—149°. — *o-Oxyphenylbenzyldimethylammoniumchlorid*, $C_{15}H_{18}ONCl$ (III), aus o-Dimethylaminophenol u. Benzylchlorid in Bzl. Würfel aus A.-Ä., F. 115—116°. Gibt beim Erhitzen mit $NaNH_2$ auf 110° u. Behandeln des bas. Rk.-Prod. mit CH_3J in Ä. *o-Benzyloxyphenyltrimethylammoniumjodid*, $C_{16}H_{20}ONJ$ + H_2O (auch aus o-Aminophenylbenzyläther, CH_3J u. NaOH), Nadeln aus A., erweicht bei 110°, F. 157—158°. *Pikrat*, $C_{16}H_{20}ON \cdot C_6H_2O_7N_3$, orangegelbe Nadeln aus Methanol, F. 155°. — *o-Nitrophenylbenzyläther*, aus o-Nitrophenol, Benzylchlorid u. $NaOC_2H_5$-Lsg. Kp.$_{12}$ 210°. *o-Aminophenylbenzylätherhydrochlorid*, Schuppen aus A.-Ä., F. 198—199°. (J. chem. Soc. London **1934**. 279—82. März. Glasgow, Univ.) Ostertag.

C. V. Gheorghiu, *Phototropie der Semicarbazone der Äthylenketone*. II. (I. vgl. C. **1930**. I. 2727.) Die Arbeiten von Heilbron u. Mitarbeitern (J. chem. Soc. London **105** [1914]. 2892 u. früher), ferner Stobbe u. Bremer (C. **1929**. II. 2880) beschäftigen sich hauptsächlich mit den Semicarbazonen der Chalkone (I, R = Aryl). Vf. hat weiter zahlreiche Semicarbazone untersucht, welche sich von Ketonen I u. II mit verschiedenen Arylen Ar u. Alkylen R ableiten. Das einfachste lichtempfindliche Semicarbazon, das des Zimtaldehyds (III), enthält 2 konjugierte Doppelbindungen u. einen mit diesen

konjugierten Benzolkern. Man gelangt durch Austausch des α'-H gegen ein Aryl zu den phototropen Chalkonsemicarbazonen; durch Austausch des α'-H gegen ein Alkyl zu den Semicarbazonen der Ketone I, welche im allgemeinen phototrop sind; durch Austausch des α-H gegen ein Alkyl u. des α'-H gegen CH_3 zu den Semicarbazonen der Ketone II, welche im allgemeinen nicht lichtempfindlich sind. Diese Lichtunempfindlichkeit der letzteren Semicarbazone beruht zweifellos auf der Ggw. des R in α; dieses verändert den Zustand des konjugierten Systems, von dem die phototrope Isomerisierung abhängt. Bekanntlich erzeugt ein in eine Äthylenbindung eingeführtes Alkyl einen Sättigungszustand dieser Bindung, wofür mehrere Beispiele angeführt werden.

$$\underset{\text{I}}{Ar\cdot CH:CH\cdot CO\cdot R} \qquad \underset{\text{II}}{Ar\cdot CH:CR\cdot CO\cdot CH_3} \qquad \underset{\text{III}}{C_6H_5\cdot \overset{\beta}{CH}:\overset{\alpha}{CH}\cdot \overset{\alpha'}{CH}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}$$

Die Phototropie der Semicarbazone der Ketone I hängt einerseits von der Natur des R, andererseits von der Substitution des aromat. Kerns ab. So sind z. B. die Semicarbazone mit $Ar = C_6H_5$ u. (p) $HO\cdot C_6H_4$, $R = C_2H_5$ schwach, die mit Ar = (o u. p) $CH_3O\cdot C_6H_4$, $R = C_2H_5$ stark phototrop. Die Ketone I mit $Ar = CH_2<O_2>C_6H_3$, $R = C_2H_5$ u. C_3H_7 liefern je 2 Semicarbazone, das eine wenig lichtempfindlich (nach Heilbron Form α), das andere sehr phototrop (Form γ). Bei $R = C_2H_5$ konnten beide isoliert werden, bei $R = C_3H_7$ nicht, aber hier ließ sich das Gemisch durch wiederholtes Umkrystallisieren völlig in die α-Form überführen. — Das Semicarbazon von I mit Ar = (p) $CH_3O\cdot C_6H_4$, $R = C_3H_7$ zeigt, wie zu erwarten, die Erscheinung der umgekehrten Phototropie. Aber das Semicarbazon des isomeren II mit demselben Ar u. $R = C_2H_5$ weist wider Erwarten die gleiche Eig. auf, u. zwar noch intensiver als das vorige. Dies ist bisher der erste Fall, in dem ein Keton vom Typus II ein lichtempfindliches Semicarbazon liefert, u. man darf vielleicht daraus folgern, daß zwischen den phototropen Eigg. der beiden Semicarbazonreihen nur ein gradueller Unterschied besteht. — Die Semicarbazone von I mit $Ar = C_6H_5$ u. $CH_2<O_2>C_6H_3$, $R = i\text{-}C_3H_7$ (ersteres schon von Lapworth u. Hann, J. chem. Soc. London **81** [1902]. 1489, beschrieben) sind wider Erwarten nicht phototrop, was zweifellos auf die Ggw. des $i\text{-}C_3H_7$ zurückzuführen ist, dessen starke Wrkg. bekannt ist (Beispiele im Original). Dieser Einfluß auf die Phototropie macht sich auch dann geltend, wenn sich das $i\text{-}C_3H_7$ im Benzolring befindet, denn die Semicarbazone der Ketone I mit Ar = (p) $i\text{-}C_3H_7\cdot C_6H_4$, $R = C_2H_5$, C_3H_7 u. $i\text{-}C_4H_9$ sind fast lichtunempfindlich. Da, wie oben gezeigt, die am Benzolkern haftende OCH_3-Gruppe intensive Phototropie hervorbringt, war es denkbar, daß man durch Einführung dieser Gruppe in den Kern die Wrkg. des $i\text{-}C_3H_7$ würde vermindern oder aufheben können. Tatsächlich zeigt das Semicarbazon von I mit Ar = (o) $CH_3O\cdot C_6H_4$, $R = i\text{-}C_3H_7$ die Erscheinung der umgekehrten Phototropie. Es besteht demnach ein wechselseitiger Einfluß zwischen Ar u. dem α'-ständigen $i\text{-}C_3H_7$. Da die Semicarbazone der Ketone I mit $Ar = C_6H_5$ u. (p) $CH_3O\cdot C_6H_4$, $R = i\text{-}C_4H_9$ sehr phototrop sind (vgl. I. Mitt.), übt das $i\text{-}C_4H_9$ keine störende Wrkg. auf die Konjugation aus, wie es das $i\text{-}C_3H_7$ tut. — Die Semicarbazone der Ketone I mit Ar = α-Furyl, $R = C_2H_5$ u. C_6H_5 sind nicht phototrop, woraus folgt, daß nur der Benzolkern in Konjugation mit den Äthylenbindungen phototrope Eigg. hervorbringt. — Bzgl. des Mechanismus der phototropen Veränderung lassen sich noch keine definitiven Folgerungen ziehen. Zusammenfassend ist zu sagen: 1. Die Erscheinung der Phototropie beruht auf der Konjugation von Doppelbindungen mit einem Benzolkern; Faktoren, welche die Konjugation stören, verändern auch die phototropen Eigg. 2. Die Phototropie ist an den festen Zustand gebunden; in Lsg. sind die beiden Formen (farblos u. gefärbt) ident. 3. Die von Heilbron vorgeschlagene stereochem. Isomerie ist wenig wahrscheinlich. 4. Die Hypothese einer Tautomerisierung der Semicarbazone (Stobbe u. Bremer) ist nicht zulässig, weil eine solche an den gel. oder fl. Zustand gebunden ist. Wahrscheinlich beruht die phototrope Veränderung auf einer Verschiebung von Valenzelektronen, welche zu einem noch weniger gesätt. u. daher anders gefärbten System führt (Näheres vgl. Original, ferner Heilbron u. Mitarbeiter, C. **1924**. I. 38).

Versuche. *α-o-Oxybenzylidenmethyläthylketon* (nach I; $R = C_2H_5$). Aus Salicylaldehyd u. Methyläthylketon in Ggw. von NaOH. Aus A. farblose Krystalle, aus Bzl. gelbe Nadeln, beide F. 118—119°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$. Wie üblich in A.-W. Aus A. farblose Nadeln, F. 178—179°. Wird im diffusen Licht schwach gelb, am Sonnenlicht nicht entfärbt. Mit CH_3ONa intensiv gelb. — *α-o-Methoxybenzylidenmethyläthylketon*, $C_{12}H_{14}O_2$. Mit o-Methoxybenzaldehyd in A. + 10%ig. NaOH. Beim

Stehen Nd. des *Dimeren*, $(C_{12}H_{14}O_2)_2$, aus A. gelbe Krystalle, F. 178—179°. Aus dem Filtrat mit W. u. Ä. das monomere Keton, Kp.$_{16}$ 177—178°, gelbes Öl, bei 0° Krystalle, F. 30—32°. In wss. Medium bildet sich das Dimere nicht. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}O_2N_3$, aus A. farblose, aber sofort citronengelb werdende Nädelchen, F. 167—168°. — *γ-o-Methoxybenzylidenmethyläthylketon* (nach II; R = CH_3), $C_{12}H_{14}O_2$. Aus denselben Komponenten mit HCl-Gas. Gelbliches Öl, Kp.$_{20}$ 168—170°. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}O_2N_3$, weiße Nadeln, F. 177—178°. — *γ-p-Oxybenzylidenmethyläthylketonsemicarbazon*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$. Keton vgl. Iwamoto (C. **1927**. I. 2730). Farblose Krystalle, F. 208°. — *α-p-Isopropylbenzylidenmethyläthylketon*. Gemisch von je 14,8 g p-Cuminaldehyd u. Keton, 65 ccm A., 6 ccm 10%ig. NaOH u. 35 ccm W. 2 Tage stehen lassen, Prod. mit W. u. Ä. isolieren. Kp.$_{17}$ 170°. *Semicarbazon*, F. 191—192°; mit CH_3ONa gelb. — *α-Benzylidenmethylpropylketonsemicarbazon*, weiße Nadeln, F. 150°, am Licht gelb. — *α-Anisylidenmethylpropylketon*, $C_{13}H_{16}O_2$, Kp.$_{16}$ 187—192°, aus A. gelbliche Nadeln, F. 42°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{19}O_2N_3$, farblose Krystalle, F. 173—174°, im diffusen Licht schwach gelb, am Sonnenlicht farblos usw. — *γ-Anisylidenmethylpropylketon* (nach II; R = C_2H_5), $C_{13}H_{16}O_2$. Schon von Iwamoto u. Kato (C. **1931**. I. 2471) dargestellt. Kp.$_{16}$ 173—174°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{19}O_2N_3$, aus A. farblose Blättchen, F. 214—215°, im diffusen Licht schwach gelb, am Sonnenlicht farblos, im Dunkeln wieder gelb. — *α-p-Isopropylbenzylidenmethylpropylketon*, Kp.$_{20}$ 187—191°. *Semicarbazon*, F. 163°. — α- u. *γ-Semicarbazon des α-Piperonylidenmethyläthylketons*, $C_{13}H_{15}O_3N_3$. Keton vgl. Iwamoto (l. c.). Rohprod. liefert aus A. wenig *α-Form*, aus Chlf. farblose Nadeln, F. 198°. In A. fast unl. Teil ist die *γ-Form*, citronengelb, F. 198—200°. Beide färben sich mit CH_3ONa intensiv gelb. — *γ-Piperonylidenmethyläthylketon*, $C_{12}H_{12}O_3$. Gemisch gleicher Teile der Komponenten bei —3° mit HCl sättigen, erstarrte M. mit alkoh. KOH waschen, aus Bzl. umkrystallisieren, stark grünes, Cl-haltiges Prod. mit etwas Dimethylanilin erwärmen, Krystalle mit W. u. Lg. waschen. Aus Bzl. gelbliche Nadeln, F. 135—136°, allmählich hellgrün. *Semicarbazon*, $C_{13}H_{15}O_3N_3$, weiße Krystalle, F. 216 bis 218° (Zers.), swl. in A. — *α-Piperonylidenmethylpropylketon*, $C_{13}H_{14}O_3$, aus A. farblose Nadeln, F. 63°. — α- u. *γ-Semicarbazon*, $C_{14}H_{17}O_3N_3$. Citronengelbes Rohprod. liefert aus A. ein Gemisch von farblosen (α) u. gelben (γ) Krystallen, F. konstant 177°; Trennung unmöglich. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A. (Toluol, Bzl.), dann Chlf. die reine *α-Form*, farblose Krystalle, F. 175°. Anfangs herrscht die γ-Form vor. Wahrscheinlich wandelt sich die α-Form am Licht in die γ-Form um; diese isomerisiert sich beim Umkrystallisieren zur α-Form. Letztere wird bei sehr langem Verweilen am Licht hellgelb (δ-Form von Heilbron). — *α-Piperonylidenmethylisopropylketon*, $C_{13}H_{14}O_3$, aus A.-W. fast farblose Krystalle, F. 56°. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{17}O_3N_3$, farblose Nadeln, F. 188° zu orangegelber Fl.; mit CH_3ONa gelb. — *α-o-Methoxybenzylidenmethylisopropylketon*, $C_{13}H_{16}O_2$, gelbliches Öl, Kp.$_{20}$ 186—187°, D.$^{21}_4$ 1,010. *Semicarbazon*, $C_{14}H_{19}O_2N_3$, weiße Krystalle, F. 179—181°, im Dunkeln schwach gelb. — *α-p-Isopropylbenzylidenmethylisobutylketon*, $C_{16}H_{22}O$, citronengelbes Öl, Kp.$_{14}$ 184°, D.$^{22}_4$ 0,9388. *Semicarbazon*, $C_{17}H_{25}ON_3$, weiße Nadeln, F. 161°, im diffusen Licht schwach u. bleibend gelb. — *α-Furfurylidenmethyläthylketonsemicarbazon* (Kasiwagi, C. **1926**. II. 892) ist farblos u. besitzt den angegebenen F. — *Furfurylidenacetophenonsemicarbazon*, $C_{14}H_{13}O_2N_3$, aus Chlf. farblose Krystalle, F. 175—179° zu rotbrauner Fl. (Bull. Soc. chim. France [4] **53**. 1442—63. Dez. 1933. Paris, Coll. de France.) Lindenbaum.

Gustav Wanag, *Zur Kenntnis der Bisbindonylene: cis-Bisbindonylen.* (Vgl. C. **1932**. I. 3435.) Die frisch gefällte „trans-Säure" (l. c.) lagert 1 Mol. Br an, aber das Prod. ist nur als Bodenkörper beständig, färbt sich schon bei längerem Waschen mit W. grün u. gibt beim Trocknen ein graues, Br-freies Pulver, ein Gemisch von trans-Dioxidobisbindonylen (l. c.) u. einer grünen Verb. Diese hat dieselbe Zus. wie *trans-Bisbindonylen* (trans-I), liefert mit Alkalien die „trans-Säure" u. geht in fast allen Lösungsmitteln leicht u. vollständig in trans-I über. Sie ist also wohl als *cis-Bisbindonylen* (cis-I) anzusehen. Wahrscheinlich entsteht zuerst ein Dibromid der „trans-Säure" u. aus diesem durch W.-Abspaltung das Dibromid II, welches sofort in Br u. cis-I zerfällt. Daß diese Annahme richtig ist, folgt daraus, daß man die Verbb. I auch durch Oxydation des Brombindons (III) erhalten kann. Behandelt man dieses mit PbO_2 in Nitrobenzol, so färbt sich letzteres bald blauviolett (Bldg. von trans-I); in Chlf. entsteht cis-I u. gleichzeitig *Dibrombindon* (IV), gebildet infolge weiterer Bromierung von III durch das aus II abgespaltene Br. — Die Verbb. I lassen sich auch aus Bindon u. IV in Ggw. von K_2CO_3 synthetisieren, u. zwar bildet sich vorwiegend cis-I. Mit

Pyridin als HBr-abspaltendem Agens entsteht nur wenig I u. daneben eine N-haltige Verb., welcher auf Grund der N-Best. vorläufig Formel V zugeschrieben wird. — cis-I wird durch Br an der Äthylenbindung gespalten unter Bldg. von IV, eine äußerst ungewöhnliche Rk. — Durch vorst. Befunde wird die Richtigkeit der für trans- u. cis-I aufgestellten Formeln gestützt.

II $\left[C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:C<^{C_6H_4}_{CBr}>CO\right]_2$ III $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:C<^{C_6H_4}_{CHBr}>CO$

IV $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:C<^{C_6H_4}_{CBr_2}>CO$ V $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:C<^{C_6H_4}_{CH}\geqslant C\cdot C_5H_4N$

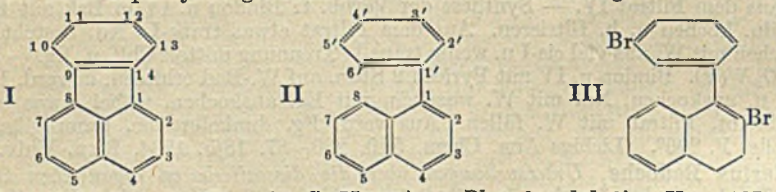
Versuche. *cis-Bisbindonylen* (cis-I), $C_{36}H_{16}O_6$. trans-I (Chlf.-Verb.) mit 2%ig. NaOH bis zur Lsg. kochen, Filtrat mit konz. HCl u. Bromwasser versetzen, in sd. 10%ig. $NaHSO_3$-Lsg. gießen u. kochen, bis der Nd. grün ist, diesen mit viel Chlf. auskochen, Filtrat mit Bzn. fällen, Nd. mit Eg. auskochen. Schwarzgrün, feinkrystallin, F. 344° (Zers.), beständig in Chlf.-Lsg. u. gegen sd. Eg. Durch andere Lösungsmm. Umwandlung in trans-I, z. B. rasch durch Kochen mit Benzylacetat. In Chlf. mit Br nach Verdampfen bei Luftzutritt Bldg. von *trans-Dioxidobisbindonylen*. — *Dibrombindon* (IV), $C_{18}H_8O_3Br_2$. cis-I in Eg. mit Br auf W.-Bad erhitzen, mit mehr Eg. verd., aufkochen u. filtrieren. Gelb, F. 251°. — Oxydation von III: In Chlf. mit PbO_2 $3^1/_2$ Stdn. kochen, h. filtrieren, Chlf. abdest., Rückstand mit Eg. auskochen. Ungel. Teil ist cis-I; aus dem Filtrat IV. — Synthese der Verbb. I: Bindon u. IV in Bzl. mit K_2CO_3 $4^1/_2$ Stdn. kochen u. h. filtrieren. Aus dem Filtrat etwas trans-I. Nd. besteht nach Auskochen mit W. aus viel cis-I u. wenig trans-I; Trennung mittels Chlf. u. Eg. — Verb. $C_{23}H_{13}O_2N$ (V). Bindon u. IV mit Pyridin 2 Stdn. auf W.-Bad erhitzen, in verd. H_2SO_4 gießen u. auskochen, Nd. mit W. waschen, mit Eg. auskochen, wobei etwas trans-I zurückbleibt, Filtrat mit W. fällen. Aus verd. Eg. dunkelbraune, bronzeglänzende Krystalle, F. 290°. (Liebigs Ann. Chem. **510**. 280—87. 18/5. 1934. Riga, Univ.) Lb.

Marius Badoche, *Untersuchungen über die dissoziierbaren organischen Oxyde. 1,1',3'-Triphenylruben-3-carbonsäureäthylester, $C_{36}H_{23}\cdot CO_2C_2H_5$; sein dissoziierbares Oxyd.* (Vgl. Enderlin, C. **1934**. I. 2926, u. früher.) Es ist Vf. gelungen, die vor kurzem (C. **1934**. I. 2751) beschriebene *1,1',3'-Triphenylruben-3-carbonsäure* zu verestern. Mischt man alkoh. Lsgg. von je 1 Mol. des Na-Salzes (l. c.) u. $AgNO_3$ unter Lichtabschluß, so fällt sofort das krystalline, orangerote, unl. *Ag-Salz* aus, welches sich am Sonnenlicht schnell schwärzt. Man suspendiert dasselbe in Ä., gibt überschüssiges C_2H_5J zu, läßt 48 Stdn. stehen u. verdampft das rote Filtrat. So erhält man 80% *Äthylester*, $C_{39}H_{28}O_2$, rote Krystalle, F. (bloc) 237—238°, nach Abgabe von $^1/_2$ Mol. Lösungsm. (Bzl. oder Ä.) gegen 195°, l. in Ä., Bzl., CS_2, wl. in A., Aceton. Lsgg. rot, nicht fluorescierend. Absorptionsspektrum der Bzl.-Lsg. zeigt 3 Banden, Maxima bei 5200, 4850 u. 4650 Å. Durch alkoh. KOH im Rohr bei 140—145° Verseifung zur Säure. — Der Ester besitzt die charakterist. Eig. der Rubenderivv., bei Sonnenbestrahlung seiner Lsgg. den atmosphär. O zu absorbieren u. ein in der Hitze *dissoziierbares Peroxyd*, $C_{39}H_{28}O_2[O_2]$, zu bilden. Die Photooxydation verläuft etwa so schnell wie bei der Säure, aber ca. 20-mal langsamer als beim Na-Salz. Das in Bzl.-Lsg. mit ca. 70% Ausbeute erhaltene Prod. zeigt nach Umkrystallisieren F. (bloc) 239—240° unter Zers. zu einer roten Substanz. Im Vakuum auf 180—190° erhitzt, spaltet es O ab; ein Vers. ergab 43,9% der berechneten Menge O u. 40% regenerierten Ester; der Rest war ein rotes Harz. Die O-Ausbeute ist hier geringer als bei den früheren Rubenderivv. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1515—18. 23/4. 1934.) Lindenbaum.

Charles Dufraisse, *Über die Diradikalformel des Rubrens und über die Konstitution seines dissoziierbaren Peroxyds. (Erwiderung auf die unter gleichem Titel erschienene Arbeit von Alexander Schönberg.)* (Vgl. Schönberg, C. **1934**. I. 3851.) Im Sinne der vom Vf. entwickelten systemat. Nomenklatur verwendet er die Bezeichnung *Ruben* statt *Rubren*. — Vf. stellt fest, daß nicht nur seine Priorität in bezug auf die Formel der Rubene u. die ihrer dissoziablen Oxyde unbestreitbar ist, sondern daß auch außer der seinigen keine andere Theorie besteht, um die Dissoziabilität der organ. Oxyde zu erklären (vgl. C. **1934**. I. 1040). — Der Absatz über Konst. u. Farbe (Schönberg, l. c.) ist eine „Wiederveröffentlichung der bei den Dihydriden" vom Vf. zuerst gebrauchten Schlußfolgerung (vgl. C. **1932**. I. 2468). — Der von Schönberg zur Erklärung der von Dufraisse u. a. beschriebenen Rkk. u. Konst.-Formeln gegebene Rk.-Mechanismus ist mit größter Zurückhaltung aufzunehmen. — Die von Schönberg für das bei Isomerisation des *Oxyrubens* durch HCl entstehende Prod.

(vgl. Enderlin, C. **1933**. II. 3695) angegebene Strukturformel ist wahrscheinlich nicht richtig. — Sehr wahrscheinlich gehört das Oxyd von Enderlin nicht zu dem Typ des Rubens, sondern zu dem des *Pseudorubens*. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1021—23. 6/6. 1934.) Busch.

Julius v. Braun und **Ernst Anton**, *Fluoranthen und seine Derivate.* V. Mitt. *Substitutionsverhältnisse beim α-Phenylnaphthalin.* (IV. vgl. C. **1932**. II. 1447.) Während bei der Substitution von *Fluoranthen* (I) die Stellen 4 u. 12 die empfindlichsten sind u. bei der Bromierung, Nitrierung u. Sulfonierung vorwiegend 4, in viel kleinerem Ausmaße 12 substituiert wird, bei den unter dem Einfluß von $AlCl_3$ erfolgenden Substitutionen sich dagegen der Hauptangriff auf 12 u. nur untergeordnet auf 4 richtet, wird *α-Phenylnaphthalin* (II) zwar auch ganz vorwiegend in 4-Stellung mononitriert, -bromiert u. -sulfuriert, dagegen führten überraschenderweise auch die in Ggw. von $AlCl_3$ verlaufenden Umsetzungen zu einer Substitution an der gleichen Stelle des Mol. — Die Benzolhälfte von II ist demnach für die Substitutionen bedeutend weniger empfänglich, die bei I diesen Molekülteil besonders leicht angreifen. Daß sie überhaupt viel resistenter ist, konnte durch den Nachweis bewiesen werden, daß das rohe Bromphenylnaphthalin nicht — nach Analogie mit I — 4'-Bromverb. enthielt. — Es ist charakterist., wie der Benzolkern in I dadurch, daß er von zwei Seiten her nach Diphenylart gebunden ist, eine erhöhte Rk.-Fähigkeit gegenüber dem nur von einer Seite her nach Diphenylart gebundenen Benzolkern in II erlangt.



Versuche. (z. T. mit **G. Manz**.) *α-Phenylnaphthalin*, Kp.$_{12}$ 187—189°; D.$^{20}_4$ 1,103; Bldg. aus *α-Phenyldialin*, D.$^{27}_4$ 1,0784 besser mit S nach Weisz u. Woydlich (C. **1926**. II. 28), als nach Veselý u. Sturša (C. **1933**. II. 3849) mit Br. — *4-Amino-5,6,7,8-tetrahydrophenylnaphthalin*, $C_{16}H_{17}N$, aus 4-Aminophenylnaphthalin mit Na + $C_5H_{11}\cdot OH$; Kp.$_{0,5}$ 180—185°. — *Chlorhydrat*, F. 235° (Zers.). — *Acetylverb.*, F. 198°. — *4-Oxyphenylnaphthalin*, $C_{16}H_{12}O$; aus 4-Aminophenylnaphthalin mit 0,1-n. HCl bei 210° (15 Stdn.); Nadeln, aus Bzl.-PAe., F. 140°. — *Phenylnaphthalin-4-sulfonsäure*, $C_{16}H_{12}O_3S$, aus Phenylnaphthalin + konz. H_2SO_4 mit 20% SO_3 bei 50°. Beim Verreiben mit Eiswasser erhält man eine feste Abscheidung (*A*), aus dem Filtrat mit NaCl ein Na-Salz (*B*) u. durch Eindampfen des Filtrats (*C*) + Na. Aus (*A*) erhält man die Sulfosäure; Nadeln, aus Bzl. (wl.), F. 165—167°. — Gibt mit 1 Mol. PCl_3 + $POCl_3$ u. Anilin das *Anilid*, $C_{22}H_{17}O_2NS$, ll. in Bzl., schm. wie die Sulfonsäure. Aus (*B*) u. (*C*) entstehen Anilide, die tiefer schm. u. in geringer Menge ein Anilid vom F. 195°, außerdem das vom F. 167°. Die Sulfonsäure gibt beim Schmelzen mit KOH bei 300° + HCl 4-Oxyphenylnaphthalin. — *4-Benzoylphenylnaphthalin*, $C_{23}H_{16}O$, aus Benzylnaphthalin in CS_2-Lsg. + C_6H_5COCl u. $AlCl_3$ bei 15—20° auf dem W.-Bade; Kp.$_{0,3}$ 225—228°; erstarrt glasig. Gibt in wss.-alkoh. Lsg. mit $NH_2\cdot OH$, HCl + Na-Acetat beim Erwärmen das *Oxim* $C_{23}H_{17}ON$; aus A., F. 177°. Das Oxim gibt mit Natronkalk bei 270° *Benzoesäure* u. *Phenylnaphthalin-4-carbonsäure*, $C_{17}H_{12}O_2$; entsteht auch aus 4-Bromphenylnaphthalin (F. 75°) mit 4 Mol. CuCN im N_2-Strom bei 270° u. Verseifung des so gebildeten *Nitrils*, $C_{17}H_{11}N$ (aus Bzl., F. 114—115°) mit konz. HCl im Rohr bei 140°; aus Eg. + W., F. 172—173°. — α-Tetralon gibt mit p-Tolylmagnesiumbromid mit sd. 20%ig. H_2SO_4 *4'-Methylphenyldialin*, $C_{17}H_{16}$; Kp.$_{14}$ 185 bis 188°; aus A., F. 48°; D.$^{22}_4$ 1,0513. — Gibt bei der Dehydrierung mit S (2 Atome) bei 250° *4'-Methylphenylnaphthalin*, $C_{17}H_{14}$; Kp.$_{14}$ 192—195°; aus A., nach Dest., F. 53°. — Gibt bei der Oxydation mit Na-Bichromat (3 At. O) u. Eg. nur *p-Toluyl-o-benzoesäure*, $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_4(CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$, F. 118°, aber nicht die *Phenylnaphthalin-4'-carbonsäure*. — p-Dibrombenzol gibt mit Mg u. α-Tetralon mit sd. 20%ig. H_2SO_4 *4'-Bromphenyldialin*, $C_{16}H_{13}Br$; Kp.$_{14}$ 215°; aus A., F. 98°. Eine völlig glatte Dehydrierung konnte weder mit S, noch mit Br erreicht werden. Mit S resultiert ein Öl vom Kp.$_{14}$ 218°. Wird zur CS_2-Lsg. des Dialins 1 Mol Br zugesetzt, so entweicht HBr u. es resultiert anscheinend das *gebromte Dialin*, $C_{16}H_{12}Br_2$ (III); Kp.$_{14}$ 220°; F. 104°. Durch sd. wss.-alkoh. Alkali wird HBr herausgespalten, aber nicht vollständig;

das Öl, Kp.$_{14}$ 218° ist noch um mehr als 1% an Br reicher als das erwartete *4'-Bromphenylnaphthalin* u. gibt mit 4 Mol. CuCN in N_2 bei 270° das Br-freie *Nitril der Phenylnaphthalin-4'-carbonsäure*, $C_{17}H_{11}N$; Kp.$_{14}$ 230—240°; F. 73—77°. — Gibt mit konz. HCl bei 140° *Phenylnaphthalin-4'-carbonsäure*, $C_{17}H_{12}O_2$; aus Eg., F. 229°; nicht ident. mit der 4-Carbonsäure. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1051—56. 6/6. 1934. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

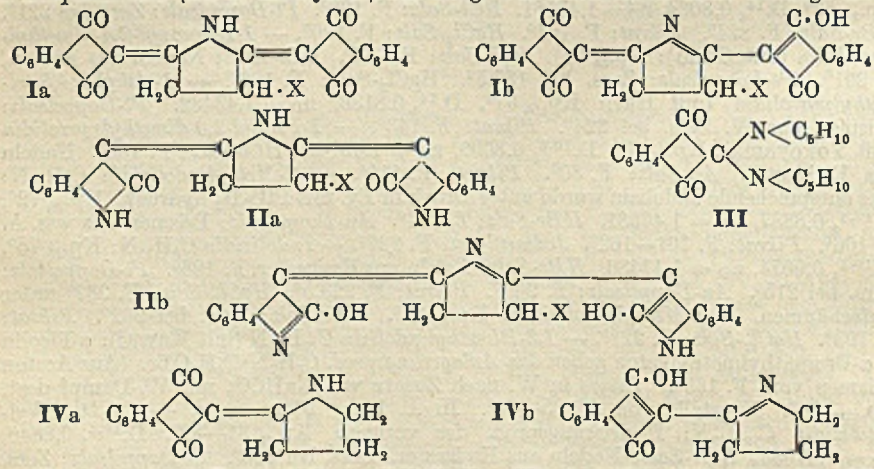
Eiji Ochiai und **Kyosuke Tsuda**, *Untersuchungen über Pyrrolidinderivate.* I. Mitt. Da bei der Natronkalkdest. von Kaliummatrinat (vgl. KONDO u. OCHIAI, C. **1929**. I. 247) Pyrrole erhalten werden, die sich in Pyrrolidinderivv. umwandeln lassen, unternahmen Vff. zur Identifikation synthet. Verss. Die dargestellten Verbb. fallen in die Gruppen der N-Alkylpyrrolidine u. Alkylindolizidine. Die letzteren wurden durch katalyt. Druckred. von Indolizinen, die nach TSCHITSCHIBABIN (C. **1927**. II. 1031) erhalten wurden, dargestellt. Die Konst. wurde im Fall des 1-Methylindolizidins durch Bromcyanabbau zu α-Butylpiperidin bewiesen. 2-Methylindolizidin gab α-Isobutylpiperidin. Das Indolizidin konnte in das d,l-Coniin übergeführt werden (vgl. DIELS u. ALDER, C. **1932**. II. 2966).

Versuche. *1-n-Amylpyrrolidin* $C_9H_{19}N$: Aus Pyrrolkalium u. Amylbromid das Pyrrolderiv., dieses unter Druck in Eg. mit PtO-Katalysator hydriert. Kp.$_{28}$ 89—94°, D.$^{20}_4$ 0,8216, n_D = 1,44276. *HCl-Salz*: Zers. bei 159°. *Platindoppelsalz* $(C_9H_{19}N,HCl)_2 \cdot PtCl_4$: Brotförmige Prismen aus A. F. 145°. — *1-Isoamylpyrrolidin*: Darst. wie bei dem vorigen. Aus dem 1-Isoamylpyrrol (Kp.$_{33}$ 90—106°). Kp.$_{32}$ des hydrierten Prod. 78°. D.$^{20}_4$ 0,8137, n_D = 1,43994. *HCl-Salz*: Zers. bei 201°. *Golddoppelsalz* $(C_9H_{19}N,HCl) \cdot AuCl_3$: Aus A. Krystalle vom F. 158°. *Pt-Salz*: F. 171,5°. — *1-(α-Methylbutyl)-pyrrolidin*: Kp.$_{30}$ 79°. *Golddoppelsalz*: aus wss. A. F. 97°. — *1-Propyl-2,4-dimethylpyrrolidin*: Kp.$_{28}$ 63°, D.$^{14}_4$ 0,8064, n_D = 1,43161. *HCl-Salz*: F. 199°. *Pt-Doppelsalz*: Zers. bei 221°. *HBr-Salz*: F. 224°. *Pikrat*: F. 104°. *$HgCl_2$-Salz*: F. 100°. — *1-Isopropyl-2,4-dimethylpyrrolidin* (mit **Ohno**): Kp.$_{35}$ 68°. *HCl-Salz*: F. 164°. *HBr-Salz*: Nadeln aus Aceton, F. 201°. *Pt-Doppelsalz*: Zers. bei 187,5°. $HgCl_2$-Salz: F. 120°. — *1-Äthyl-2,4,5-trimethylpyrrolidin* (mit **Itai**): Kp.$_{40}$ 67°, D.$^{14}_4$ 0,8133, n_D = 1,43482. *Pt-Doppelsalz*: Prismen aus W. Zers. bei 224°. *Pikrat*: F. 143°. — *1-Propyl-2,5-dimethylpyrrolidin* (mit **Yokoyama**): Kp.$_{31}$ 60°, D.$^{10,5}_5$ 0,8099, n_D = 1,43742. *HCl-Salz*: F. 156°. Nadeln aus Essigester. *Au-Salz*: F. 80°. *Pikrat*: F. 111°. — *2-Methylindolizidin* $C_9H_{17}N$: Das entsprechende Indolizin wurde unter Druck in Eg. mit PtO-H_2 hydriert. Kp.$_{26}$ 72°, D.$^{10,5}_4$ 0,8837, n_D = 1,46681. *HBr-Salz*: F. 164°. *Au-Doppelsalz*: Prismen aus wss. A. F. 106°. *Pikrat*: F. 161—162°. *Jodmethylat*: F. 227°. — *Indolizidin* $C_8H_{15}N$: Kp.$_{43}$ 75°, D.$^{10,5}_4$ 0,9074, n_D = 1,47480. *HBr-Salz*: Tafeln aus Essigester, F. 196°. *Pt-Doppelsalz*: Zers. bei 215°. *Au-Doppelsalz*: F. 200°. *Pikrat*: F. 228,5°. *$HgCl_2$-Salz*: F. 237° unter Aufschäumen. — *1-Methylindolizidin*: Kp.$_{40}$ 81°. *HBr-Salz*: Zers. bei 292°. *Pikrat*: F. 193°. *$HgCl_2$-Salz*: F. 221°. — *1,2-Dimethylindolizin* $C_{10}H_{11}N$ (mit **Kawai**): α-Picolin u. α-Bromäthylmethylketon geben das *Anlagerungsprod.* $C_6H_7N \cdot C_4H_7OBr$. (Aus Aceton Prismen vom F. 133°.) Dieses in W. nach Zusatz von $NaHCO_3$ mit W.-Dampf dest. Kp.$_{0,01}$ 74°. Krystalle vom F. 35—36°. In Ä. blaue Fluorescenz. — *1,2-Dimethylindolizidin* $C_{10}H_{19}N$: Hydrierungsprod. des vorigen. Kp.$_{23}$ 81—82°, D.$^{10,5}_4$ 0,8849, n_D = 1,47038. *HBr-Salz*: Nadeln aus Essigester. Zers. bei 268°. *Pt-Doppelsalz*: Zers. bei 215°. *Pikrat*: F. 177°. *Jodmethylat*: F. 207°. — *Bromcyanabbau des 1-Methylindolizidins.* Es wurden erhalten *α-Butylpiperidin*: *Hydrochlorid*, Nadeln aus Essigester, F. 183,5°. *Perchlorat*: Nadeln, F. 114°. — *2-Methylindolizidin* gab *α-Isobutylpiperidin*: *Jodhydrat*, Nadeln, F. 206°. *Chlorhydrat* $C_9H_{19}N \cdot HCl$: Nadeln F. 199°. — Tabellen der physikal. Konstanten der Verbb. vgl. Original. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1011—21. 6/6. 1934. Tokio, Univ.) HEIMHOLD.

W. Grassmann und **K. von Arnim**, *Über die Reaktion des Ninhydrins und Isatins mit Prolin und Oxyprolin.* (Vgl. C. **1933**. I. 3322.) Die schwach sauren Lsgg. des Prolins u. Oxyprolins färben sich beim Erhitzen mit Ninhydrin nur gelb. Neutralisiert man sie aber genau, z. B. mit Phosphatpuffer (p_H = 7), so werden die erst gelben Lsgg. allmählich tief kirschrot, u. nach kurzem Erwärmen scheiden sich dunkelbraune Farbstoffe aus. Ähnlich verläuft die Rk. mit Pipecolinsäure. Die Farbstoffe bilden sich auch beim Erhitzen der Komponenten in Eg.; sie konnten rein u. krystallisiert gewonnen werden. Analog wie mit Ninhydrin reagieren Prolin u. Oxyprolin auch mit Isatin; diese Farbstoffe sind fast blau. — Die Rk., nach welcher sich die Farbstoffe bilden, wird durch folgendes Beispiel erläutert:

$$2\,C_9H_4O_3\ (\text{Ninhydrin}) + C_5H_9O_2N\ (\text{Prolin}) = C_{22}H_{13}O_4N\ (\text{Farbstoff}) + 2\,H_2O + CO_2.$$

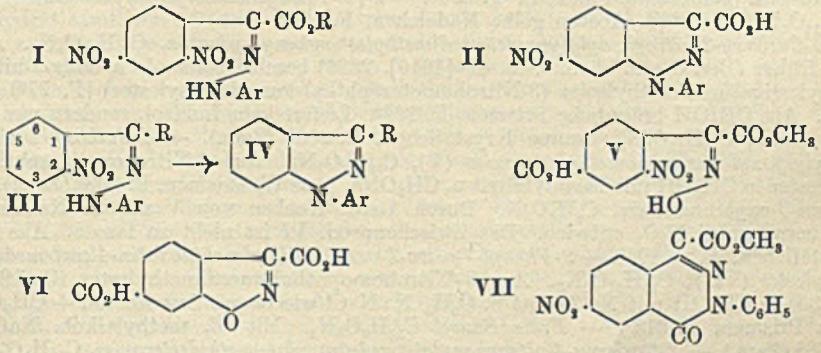
Daß das abgespaltene CO_2, welches quantitativ bestimmt wurde, dem CO_2H der Iminosäure entstammt, ergibt sich daraus, daß man bei Ersatz des Prolins durch Pyrrolidin u. der Pipecolinsäure durch Piperidin dieselben Farbstoffe erhält. Zur Identitätsbest. eignen sich besonders die Absorptionsspektren. Die 4 als H_2O abgespaltenen H-Atome müssen den CH_2-Gruppen der Iminosäuren bzw. der cycl. Imine entstammen. Da nun die Kondensation der Iminosäuren unter Abspaltung der α-ständigen Carboxyle verläuft u. das OH des Oxyprolins intakt bleibt, dürfte die Kondensation durch die α-Stellen der cycl. Imine vermittelt werden. Die Ninhydrinfarbstoffe besitzen daher wahrscheinlich Formel Ia oder Ib u. die Isatinfarbstoffe Formel IIa oder IIb (X = H oder OH). — Überraschend bei der Rk. ist, daß das an sich fest gebundene CO_2H der Iminosäuren während der Kondensation unter so gelinden Bedingungen abgespalten wird. Diese Decarboxylierung kann sogar unter noch milderen Bedingungen herbeigeführt werden, welche nicht zur Bldg. des Farbstoffes, sondern der gelben Vorstufe führen. Über die Kondensation von Isatin u. Piperidin in alkoh. Lsg. zum Isatindipiperidid u. dessen Überführung in den Farbstoff vgl. Liebermann u. Krauss (Ber. dtsch. chem. Ges. **40** [1907]. 2492). Ganz analog entsteht aus Ninhydrin u. Piperidin in A. Verb. **III**, welche durch Erhitzen mit Acetanhydrid unter Abspaltung von Piperidin in den Farbstoff verwandelt wird. Noch leichter reagiert Prolin mit Ninhydrin in A.; unter lebhafter CO_2-Entw. fallen gelbe Krystalle aus, welche **III** zwar äußerlich ähnlich sind u. durch Erhitzen mit weiterem Ninhydrin in den Farbstoff übergehen, aber aus je 1 Mol. der Komponenten entstanden sind. Die Verb. dürfte, wenn man die Eliminierung des CO_2H in Betracht zieht, Formel IVa oder IVb besitzen. Für die Formulierung IVb u. desgleichen Ib u. IIb spricht, daß Hygrinsäure u. Scopolinsäure (am N methyliert) zur Bldg. von Farbstoffen nicht befähigt sind.



Versuche. *Farbstoff* $C_{22}H_{13}O_4N$ (I, X = H). 1. 0,25 g d,l-Prolin, 0,85 g Ninhydrin u. 1,6 g Phosphatpuffer (p_H = 7) in 25 ccm W. lösen, 40 Min. auf 60° erwärmen, Nd. mit viel h. W. waschen u. im Vakuum über H_2SO_4 trocknen. 2. 1 Mol. Pyrrolidin u. 2 Moll. Ninhydrin in Eg. bis zur tief kirschroten Färbung kochen, rasch abkühlen. Mkr. Nadeln, Zers. gegen 176°, zl. in Eg., Pyridin, Dioxan (kirschrot oder rotviolett), sonst wl., unl. in W. H_2SO_4-Lsg. tief rot. — Verb. $C_{13}H_{11}O_2N$ (IV). Aus 0,9 g Ninhydrin u. 0,54 g Prolin in 10 ccm A. (Kältegemisch). Aus Chlf. goldgelbe Tafeln, Zers. oberhalb 190°. Überführung in I durch Erwärmen mit Ninhydrin u. Phosphatpuffer in W. auf 60—70°. — *Farbstoff* $C_{22}H_{13}O_5N$ (I, X = OH). Analog mit Oxyprolin (1. Darst.). Violette, metallglänzende Nädelchen, bis 275° unzers., l. in Eg. u. Pyridin (rotviolett). — *Ninhydrindipiperidid* (III), $C_{19}H_{24}O_2N_2$. Darst. in A. (W.-Bad). Aus Chlf. gelbe Krystalle, F. 131° (Zers.). — *Farbstoff* $C_{23}H_{15}O_4N$. 1. 1 Mol. Pipecolinsäurehydrochlorid oder Piperidin u. 2 Moll. Ninhydrin in wenig Eg. kurz kochen, mit W. verd. 2. 0,5 g III in 10—15 ccm Toluol kochen, im Abstand von 10 Min. 2-mal je 0,6 g Acetanhydrid zugeben. Braunrote Nadeln oder violette, metallglänzende Nadelbüschel, l. in Eg. u. Pyridin (tief rotviolett). — *Farbstoff* $C_{20}H_{15}O_2N_3$ (II, X = H). 1 Mol. Prolin oder Pyrrolidin u. 2 Moll. Isatin in möglichst wenig Eg. kurz kochen,

einige Stunden stehen lassen, Nd. mit h. Eg. waschen, mit A. auskochen. Darst. in wss. Lsg. gab schlechtere Ausbeute. Blaue, grün schimmernde Nadeln, l. in Eg., Pyridin, Dioxan (tief blau). — *Farbstoff* $C_{20}H_{15}O_3N_3$ (II, X = OH). Ebenso mit Oxyprolin in W. oder Eg. Amorph. Lsgg. dunkelblau. — Durch Zn-Staub in Eg. oder $TiCl_3$ in Eg. oder besser Pyridin werden die Farbstoffe unter Aufnahme von 2 H zu Leukofarbstoffen reduziert. (Liebigs Ann. Chem. **509**. 288—303. 18/4. 1934. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) LINDENBAUM.

W. Borsche und **K. Diacont**, *Über 1-Arylindazole.* Nach einer von V. MEYER (1889) aufgefundenen Rk. entstehen durch Einw. von Alkali auf die *Arylhydrazone der 2,4-Dinitrophenylglyoxylsäureester* (I) unter Abspaltung von HNO_2 die *1-Aryl-6-nitroindazol-3-carbonsäuren* (II). Deren Abbau zu den 1-Arylindazolen war bisher daran gescheitert, daß das NO_2 von den üblichen reduzierenden Agentien nicht angegriffen wurde. Vff. haben nun gefunden, daß diese Red. mit katalyt. erregtem H gelingt. Sie haben durch Decarboxylierung der Säure II (Ar = C_6H_5), Red. des NO_2 zu NH_2 u. Entaminierung (am besten mit H_3PO_2 nach MAI) das bisher unbekannte *1-Phenylindazol* dargestellt. Dieses ist nur schwach bas. — Ferner haben sich Vff. bemüht, den Geltungsbereich der V. MEYERschen Synthese auf Grund früherer Unterss. von S. REICH u. eigener Verss. schärfer abzugrenzen, als es bisher geschehen ist. Das Material ist noch nicht vollständig, berechtigt aber schon zu folgenden Schlüssen: 1. Für die Synthese von 1-Arylindazolen nach dem Schema III ⟶ IV ist, wenn R = H, außer dem NO_2 in 2 noch ein Substituent in 6 erforderlich. 2. Ist in III Stelle 4 besetzt, so tritt Indazolbldg. nur ein, wenn der Substituent in 4 ein NO_2 u. R ein Substituent ist. 3. o-Substituenten im Ar können die Indazolbldg. verhindern.



Versuche. *2,4-Dinitrophenylglyoxylsäuremethylesterphenylhydrazon* (nach I). 2,4-Dinitrophenylessigsäuremethylester u. kryst. Na-Acetat in CH_3OH lösen, bei 0° $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$-Lsg. einrühren u. stehen lassen. Aus CH_3OH bräunlichgelbe Nadeln, F. 182—183°. — *1-Phenyl-6-nitroindazol-3-carbonsäure* (nach II). Voriges in sd. CH_3OH suspendieren, allmählich n. NaOH zugeben, solange noch blaue Färbung auftritt, Na-Salz durch Zusatz von W. lösen, h. mit 2-n. HCl fällen. Gelbe Nädelchen, F. 272° (Zers.). — *1-Phenyl-6-nitroindazol*, $C_{13}H_9O_2N_3$. Vorige auf 280° bis zur beendeten Gasentw. erhitzen, im Hochvakuum bei ca. 225° dest. Aus CH_3OH + W. gelbe Nädelchen, F. 120°. — *1-Phenyl-6-aminoindazol*, $C_{13}H_{11}N_3$. Voriges in CH_3OH mit Pd-Kohle bis zur beendeten H-Aufnahme hydrieren, Filtrat einengen, h. mit W. ausspritzen. Bräunliche Nadelbüschel, F. 150°, durch Vakuumdest. farblos. — *1-Phenyl-6-jodindazol*, $C_{13}H_9N_2J$. Voriges in verd. HCl bei 0° diazotieren (teilweise Nd.), in wss. KJ-Lsg. einrühren, später noch erwärmen. Aus Aceton + W., dann im Hochvakuum dest., gelbliche Nädelchen, F. 156°. — *1-Phenylindazol*, $C_{13}H_{10}N_2$. 1. Aus dem Amin in A. mit konz. HCl u. Nitrit bei 0°, später kochen; Ausbeute sehr gering. 2. Amin wie oben diazotieren, 50%ig. H_3PO_2 u. etwas W. zugeben, rotbraunes Harz in Chlf. aufnehmen, im Hochvakuum dest. 3. Durch Hydrierung des vorigen in CH_3OH mit Pd-Kohle. Nädelchen, F. 78°, spielend l. in konz. HCl zu leicht hydrolysierbarem Salz. *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{11}N_2)_2PtCl_6$, gelbe Nädelchen, F. 170°. Mit $HgCl_2$ Nädelchen.

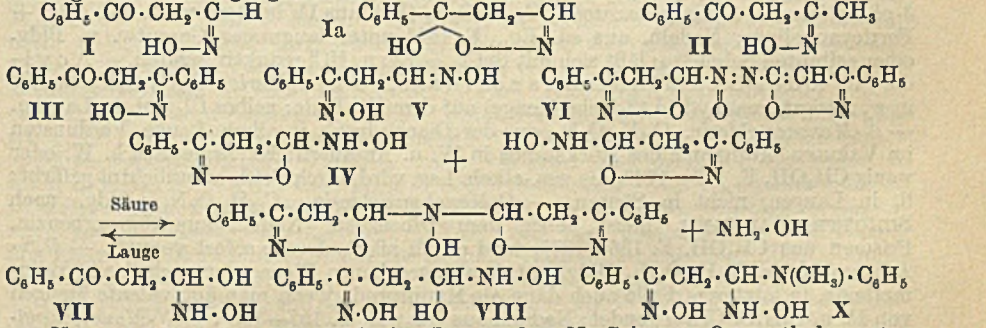
2,4-Dinitrophenylglyoxylsäuremethylester-o-tolylhydrazon, $C_{16}H_{14}O_6N_4$. Wie oben mit (o) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot Cl$. Aus CH_3OH orangerote Nädelchen, F. 185°. — *1-o-Tolyl-6-nitroindazol-3-carbonsäure*, $C_{15}H_{11}O_4N_3$. Wie oben. Aus CH_3OH hellgelbe Nadeln,

F. 245° (Zers.). — *2,4-Dinitrophenylglyoxylsäuremethylester-4'-methoxyphenylhydrazon*, $C_{16}H_{14}O_7N_4$, aus CH_3OH rote Nädelchen, F. 170°. — *1-[4'-Methoxyphenyl]-6-nitroindazol-3-carbonsäure*, hellbraune Krystallflocken, Zers. 265°. — *1-[4'-Methoxyphenyl]-6-nitroindazol*, $C_{14}H_{11}O_3N_3$. Durch Hochvakuumdest. der vorigen. Aus CH_3OH gelbe Nadeln, F. 128—130°. — *2,4-Dinitrophenylglyoxylsäuremethylester-4'-nitrophenylhydrazon*, aus CH_3OH hellbraune Nädelchen, F. 228—230°. — *1-[4'-Nitrophenyl]-6-nitroindazol-3-carbonsäure*, $C_{14}H_8O_6N_4$, aus CH_3OH hellbraune Nädelchen, F. 275° (Zers.). — *2,4-Dinitrophenylglyoxylsäuremethylester-3'-nitrophenylhydrazon*, $C_{15}H_{11}O_8N_5$, aus verd. CH_3OH gelbe Prismen, F. 198—199°. — *1-[3'-Nitrophenyl]-6-nitroindazol-3-carbonsäure*, aus CH_3OH gelbliche Nädelchen, F. 248°. — *1-[3'-Nitrophenyl]-6-nitroindazol*, $C_{13}H_8O_4N_4$, aus CH_3OH gelbliche Nadeln, F. 163°. — *2,4-Dinitrophenylglyoxylsäuremethylester-2'-nitrophenylhydrazon*, aus CH_3OH braune Nadeln, F. 185°. Liefert durch Verseifen kein Indazol, sondern nur die *freie Säure*, $C_{14}H_9O_8N_5$, mkr. braune Prismen, F. 205°. — *2,4-Dinitrophenylglyoxylsäuremethylester-2'-carboxyphenylhydrazon*, $C_{16}H_{12}O_8N_4$, aus CH_3OH dunkelgelbe Blättchen, F. 262°. Daraus kein Indazol, sondern die *Dicarbonsäure*, $C_{15}H_{10}O_8N_4$, aus CH_3OH + W. bräunliche Prismen, F. 225° (Zers.). — *2,4-Dinitrophenylglyoxylsäuremethylester-β-naphthylhydrazon*, $C_{19}H_{14}O_6N_4$, aus Aceton + CH_3OH rotbraune Prismen, F. 170°. — *1-β-Naphthyl-6-nitroindazol-3-carbonsäure*, braunes Pulver, F. 268° unter Übergang in *1-β-Naphthyl-6-nitroindazol*, $C_{17}H_{11}O_2N_3$, aus Aceton, dann CH_3OH + W. derbe, hellbraune Kryställchen, F. 135°. — *2,4-Dinitrophenylglyoxylsäuremethylester-[1'-phenylindazolyl-(6')]-hydrazon*, $C_{22}H_{16}O_6N_6$. 1-Phenyl-6-aminoindazol mit Isoamylnitrit-HCl in CH_3OH diazotiert. Aus Essigester orangerote Prismen, F. 232°. — *1-[1'-Phenylindazolyl-(6')]-6-nitroindazol-3-carbonsäure*. Über das *Na-Salz* (gelbbraune Flocken). F. 295°. — *1-[1'-Phenylindazolyl-(6')]-6-nitroindazol*, $C_{20}H_{13}O_2N_5$, aus verd. Aceton gelbe Nädelchen, F. 185°.

4-Carboxy-2-nitrophenylglyoxylsäuredimethylesterphenylhydrazon, $C_{17}H_{15}O_6N_3$. Aus dem früher (Ber. dtsch. chem. Ges. **49** [1916]. 2226) beschriebenen 4-Carboxy-2-nitrophenylessigsäuredimethylester (3-Nitrohomoterephthalsäuredimethylester) (F. 77°) wie oben. Aus CH_3OH bräunliche Prismen, F. 177°. Liefert kein Indazol, sondern nur die *freie Säure*, $C_{15}H_{11}O_6N_3$, braune Kryställchen, F. 208° (Zers.). — *4-Carboxy-2-nitrophenylglyoxylsäuremonomethylesteroxim* (V), $C_{10}H_8O_7N_2$. Aus 3-Nitrohomoterephthalsäureester in CH_3OH mit Isoamylnitrit u. CH_3ONa. Aus W. Prismen, F. 208° (Zers.). — *4-Cyan-3-oxybenzoesäure*, $C_8H_5O_3N$. Durch 1-std. Kochen von V mit n. NaOH u. Ansäuern, wobei N_2O_3 entwich. Das Zwischenprod. VI ist nicht zu fassen. Aus W. Kryställchen, F. > 300°. — *2-Phenyl-7-nitro-1-oxo-1,2-dihydrochinoxalin-4-carbonsäuremethylester* (VII), $C_{16}H_{11}O_5N_3$. Aus 5-Nitrohomophthalsäuredimethylester (C. **1934**. I. 3735) in CH_3OH mit Na-Acetat u. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot Cl$ wie oben. Aus Aceton + CH_3OH gelbe Prismen, F. 218°. — *Freie Säure*, $C_{15}H_9O_5N_3$. Mit sd. methylalkoh. NaOH. F. 238° (Zers.). — *2-Carboxy-4-nitrophenylglyoxylsäuremonomethylesteroxim*, $C_{10}H_8O_7N_2$. Aus 5-Nitrohomophthalsäuredimethylester analog V. Roh F. 145—150° (Zers.). (Liebigs Ann. Chem. **510**. 287—97. 18/5. 1934. Frankfurt a. M., Univ.) Lindenbaum.

K. v. Auwers und **H. Wunderling**, *Über Hydroxylaminderivate des Oxymethylenacetophenons.* (Vgl. C. **1934**. I. 3854.) Es wird zunächst die Strukturformel des *Benzoylacetaldoxims* auf ihre Richtigkeit geprüft. Daß die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot NH \cdot OH$ für das Oxim nicht in Frage kommt, beweist sein spektrochem. Verh. Aus 2 Beobachtungsreihen in Chinolin berechnen sich für die spezif. Exaltationen des Körpers Werte, die zu niedrig sind. Als Hydroxylaminoderiv. müßte die Substanz, wie die entsprechend gebauten Enamine sehr hohe Exaltationen aufweisen; diese Formel scheidet deshalb aus. Aber auch für die Formel des echten Oxims sind die Werte erheblich zu niedrig. Sie könnten vielleicht durch die Annahme erklärt werden, daß das Oxim in Chinolin bereits ganz oder zum Teil Ringschluß ohne W.-Abspaltung (entsprechend Formel I a) erleidet. — Aus den Verss. geht mit Sicherheit hervor, daß das Benzoylacetaldoxim ein anti-Oxim von der Formel I ist, da der Ringschluß zum Isoxazol nur bei dieser Lage des OH möglich erscheint, der Einwand aber, es könne vorher eine Änderung der Konfiguration stattgefunden haben, nicht ernstlich erhoben werden kann, da der Ring in Ggw. saurer wie alkal. Medien mit gleicher Leichtigkeit gebildet wird. Daher muß auch im Gegensatz zu Meisenheimer (vgl. Freudenberg, Stereochemie, S. 1041f. [1933]) dem *Oxim der Acetessigsäure* die Formel mit Nachbarschaft des OH zum Carboxyl gegeben werden. Auch das Nitril entsteht aus dieser Form; die früher (Auwers u. Jordan, C. **1925**. I. 1186) ausgesprochene Ansicht, daß bei dem Übergang vom Phenylisoxazol zum Cyanacetophenon ein labiles

syn-Oxim als Zwischenprod. entsteht, wird aufgegeben. — Da auch das *Monoxim des Benzoylacetons* u. das *Monoxim des Dibenzoylmethans* sowohl durch Säuren als auch durch Laugen in Derivv. des Isoxazols übergeführt werden (vgl. AUWERS u. MÜLLER, C. **1933**. II. 1184), entsprechen sie den Formeln II u. III. Säuren führen in allen Fällen die Ringbldg. rascher herbei; die Wrkg. von Alkalien ist abgestuft, am schwächsten bei III. — Das Radikal $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2$— bzw. $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH$— übt regelmäßig die stärkere Anziehung auf das Oxim-OH aus, mag das die Oximinogruppe tragende C-Atom mit H, CH_3— oder C_6H_5— verbunden sein. Bei den Oximen vom Typus $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(: N \cdot OH) \cdot R$ ($R = H$, CH_3, C_6H_5) besteht dagegen kein derartig überwiegender Einfluß des ungesätt. Radikals. — Das aus dem Oxymethylenacetophenon entstehende *Sesquioxim* wird durch h. alkoh. Lauge in *3-Phenylisoxazol* u. *3-Phenyl-5-aminoisoxazol* gespalten. Letztere Verb. ist aus dem *3-Phenyl-5-oxaminoisoxazolin* (IV) durch W.-Abspaltung entstanden. Die Bldg. des Sesquioxims aus IV u. die Spaltung des Sesquioxims mit $NH_2 \cdot OH$ unter Bldg. von IV wird durch untenstehendes Schema veranschaulicht. Fehlt bei der Spaltung $NH_2 \cdot OH$, so entsteht nur 1 Mol IV neben 1 Mol. Oxyisoxazolin, das durch W.-Austritt zum Phenylisoxazol wird. Auffallenderweise besitzt IV nicht nur bas., sondern auch sauren Charakter, während im allgemeinen die Substanzen vom Typus $R \cdot NH \cdot OH$ bas. Verbb. sind. Besonders merkwürdig ist, daß gerade die Vereinigung eines Isoxazolinrestes mit der Gruppe $NH \cdot OH$ Acidität hervorruft, denn Isoxazoline sind schwache Basen, ihr Radikal sollte also umgekehrt wie das negative Phenyl wirken. — Daß in den Lsgg. von IV in Laugen das Dioxim V nicht vorliegt, wurde durch Bldg. von VI mit Ferricyankalium in alkal. Lsg. bewiesen; weiter gab eine Unters. der Acylderivv. der Verb. Aufschluß. Es wurde festgestellt, daß in Oximen u. Oxaminooximen mit Essigsäureanhydrid sämtliche vertretbaren H-Atome durch Acetyl ersetzt werden können. Von den aufgenommenen Essigsäureresten werden durch k. methylalkoh. Lauge alle an O haftenden wieder abgespalten, die an N gebundenen bleiben dagegen, u. die so entstandenen N-Acetate geben mit $FeCl_3$ Rotfärbung; ähnliches gilt für die Benzoylderivv. — Die Bldg. von IV aus Oxymethylenacetophenon mit $NH_2 \cdot OH$ u. Alkali ist so zu erklären, daß zuerst Verb. VII entsteht; reagiert die Fl. neutral, so entsteht unter Austritt von W. I; ist aber überschüssiges Alkali vorhanden, so bildet sich VIII, das durch andersartige W.-Abspaltung IV gibt. — Ob Oxymethylenketone regelmäßig Oxaminoisoxazoline liefern, ist noch zu prüfen. — Ein vorläufiger Vers. über die Einw. von NH_2OH auf die den Oxymethylenketonen entsprechenden Enamine führte zu der Verb. X (vgl. den Versuchsteil), die gleichzeitig Säure u. Base, jedoch ein n. Oxaminooxim war. Der bas. Rest tritt also weniger leicht aus, doch scheint die Umsetzung unter gewissen Bedingungen auch anders verlaufen zu können.



Versuche. *Benzoylacetaldoxim* (I), aus dem Na-Salz von Oxymethylenacetophenon + $NH_2 \cdot OH$-HCl bei 0°, auch bei 15—20° in wss. Lsg. (vgl. CLAISEN u. STOCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **24** [1891]. 132); F. 87°. — Die spektrochem. Konstanten wurden in Chinolin bestimmt. — *Monoacetylderiv.* $C_{11}H_{11}O_3N$, aus dem Monoxim + Essigsäureanhydrid beim Verdunsten im Vakuum über gebranntem Kalk; gelbliches Öl. — Gelegentlich wurde ein festes *Diacetylderiv.*, $C_{13}H_{13}O_4N$, erhalten; Nadeln, aus Bzl. oder Ä., F. 114—115°. — Bei Abscheidung des Oxims aus alkal. Lsg. durch Mineralsäuren geht es bald in *5-Phenylisoxazol* über. — Das Oxim gibt in Ä. mit PCl_5 5-Phenylisoxazol u. *Cyanacetophenon.* — Bei Dest. im Vakuum gibt das Oxim hauptsächlich Isoxazol. — Beim Stehenlassen des Oxims in verd. NaOH entsteht ausschließlich

Cyanacetophenon, in 30%ig. CH_3OH-KOH sein K-Salz. In w. wss. Lauge (1 Tag auf dem W.-Bad) gibt das Oxim *Benzoesäure.* — Bei Einw. von Laugen wird auch zuerst das Isoxazol gebildet, das aber nicht zur Abscheidung gelangt, sondern sogleich in das Cyanketon verwandelt wird. — Spektrochem. Konstanten des *5- oder α-Phenylisoxazols*: $D.^{19,2}_4$ 1,1366; $D.^{20}_4$ 1,136; $n_\alpha = 1,57610$; $n_{He} = 1,58366$; $n_\beta = 1,60262$ bei 19°; $n_{He}^{20} = 1,5833$. — Bei Dest. des öligen Monoacetats des Oxims im Vakuum entsteht Isoxazol u. das Cyanketon nebeneinander, desgleichen aus dem Oxim + Essigsäureanhydrid auf dem W.-Bade. Das Nitril ist hier nicht aus primär gebildetem Isoxazol entstanden, denn dieses bleibt mit sd. Essigsäureanhydrid unverändert. — Ausschließlich Isoxazol entsteht beim Verseifen des Monoacetats mit k. wss. NaOH. — *ω-Cyanacetophenon*, Kp.$_{10}$ 160°; wurde spektrochem. in Chinolin untersucht; die spezif. Exaltationen sind beträchtlich höher als die des Acetophenons u. dessen Homologen; dies deutet auf partielle Enolisierung hin. — Gibt mit sd. Essigsäureanhydrid das *β-Acetoxyzimtsäurenitril*, $C_{11}H_9O_2N$; Kp.$_{10}$ 170—171°; $D.^{20,7}_4$ 1,1290; $D.^{20}_4$ 1,130; $n_\alpha = 1,55548$; $n_{He} = 1,56302$; $n_\beta = 1,58264$ bei 20,7°; $n_{He}^{20} = 1,5633$; unter Zusatz von Na-Acetat blieb das Cyanacetophenon unverändert. Das Acetat wird in A. + NaOH verseift. Die spezif. Exaltationen des Acetats stimmen gut zu denen des β-Äthoxy-cis-zimtsäurenitrils. — *3-Phenyl-5-oxaminoisoxazolin*, $C_9H_{10}O_2N_2$ (IV), Bldg. aus dem Sesquioxim durch 30%ig. CH_3OH-KOH bei gewöhnlicher Temp. neben *Benzamid* u. *3-Phenylisoxazol* + *Benzonitril.* Bldg. leichter aus Oxymethylenacetophenon (1 Mol. Na-Salz) mit 2½ Mol NH_2OH-HCl u. 5 Mol NaOH in wss. Lsg. bei 15—20° oder aus 1 Mol NH_2OH + 1 Mol Oxymethylenacetophenon in alkal. Lsg.. In letzterem Fall ist die Umsetzung verwickelter; es entstehen auch *Acetophenon* u. *Acetophenonoxim.* — Verb. IV bildet Nadeln, aus Bzl., F. 108—109°; ll. in Laugen u. Mineralsäuren, außer in H_2SO_4; zll. in h. W.; reduziert Fehlingsche Lsg. u. alkoh. $AgNO_3$-Lsg. langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen. — *Sulfat* $(C_9H_{10}O_2N_2)_2, H_2SO_4$; aus alkal. oder mineralsauren Lsgg., auch verd., + H_2SO_4, Nadeln. — In sd. wss. Lsg. geht IV ziemlich rasch in das Sesquioxim über, in wenigen Min. in w. verd. HCl, wobei $NH_2 \cdot OH$ abgespalten wird; auch bei 15—20° trüben sich salzsaure Lsgg. von IV unter Bldg. des Sesquioxims. — Das Sesquioxim gibt mit starker methylalkoh. Lauge + 2 Mol. NH_2OH IV zurück. — Mit sd. 20%ig. methylalkoh. NaOH gibt das Isoxazolin *3-Phenyl-5-aminoisoxazol*; aus Bzl., F. 109—110°, daneben ein terrakottafarbenes Nebenprod., l. mit roter Farbe in Laugen. — Mit C_6H_5COCl auf dem W.-Bade gibt IV *Dibenzhydroxamsäure*, $C_{14}H_{11} \cdot O_3N$; Nadeln, aus Bzl., F. 165°, u. das *3- oder γ-Phenylisoxazol*, C_9H_7ON; Kp.$_{10}$ 117°; $D.^{19,3}_4$ 1,1378; $D.^{20}_4$ 1,137; $n_\alpha = 1,56397$; $n_{He} = 1,57034$; $n_\beta = 1,58606$; $n_\gamma = 1,60008$ bei 16,3°; $n_{He}^{20} = 1,5700$. — *N-Benzoylderiv. des 3-Phenyl-5-aminoisoxazols*, $C_{16}H_{12} \cdot O_2N_2$; Nadeln, aus CH_3OH, F. 179°; l. in Laugen; mit $FeCl_3$ keine Färbung. — *Azoxy-3-phenylisoxazol-3-phenylisoxazolin*, $C_{18}H_{14}O_3N_4$ (VI), aus IV in stark verd. k. NaOH + Ferricyankalium; Nadeln, aus sd. Eg., F. 184° unter langsamer Gasentw. u. Bldg. einer gelbroten Schmelze; läßt sich mit $SnCl_2$ + Eg. u. HCl reduktiv spalten. — Acylderivv. des Oxaminoisoxazolins: *O,N-Diacetylderiv.*, $C_{13}H_{14}O_4N_2$, aus IV in w. Essigsäureanhydrid (3-fache Menge) auf dem W.-Bade; gelbes Öl, unl. in Laugen. — *N-Monoacetylderiv.*, $C_{11}H_{12}O_3N_2$, aus der Diacetylverb. in alkoh. Lauge, Verdunsten im Vakuum, Aufnahme des Rückstands in W. u. Ansäuern; Krystalle, aus h. W. oder wenig CH_3OH, F. 172—174°; die wss.-alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ bräunlichrot gefärbt; ll. in Laugen, nicht in Säuren. — *O-Monobenzoylderiv.*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$, Bldg. nach Schotten-Baumann, meist neben dem Dibenzoat; Nadeln aus Schwerbenzin, Prismen aus CH_3OH, F. 136—137°; wird durch alkoh. Lauge sofort verseift. — *O,N-Dibenzoylderiv.* $C_{23}H_{18}O_4N_2$, Bldg. auf dem angegebenen Wege oder nach der Pyridinmethode, in letzterem Falle auch dann als Hauptprod., wenn man äquivalente Mengen von IV u. C_6H_5COCl verwendet; Nadeln, aus CH_3OH, F. 157—158°. — *N-Monobenzoylderiv.*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$; die partielle Verseifung des Di- zum Monobenzoat gelingt beim Verreiben mit 20%ig. methylalkoh. NaOH; Nadeln, aus CH_3OH, F. 175—176°; gibt mit $FeCl_3$ braunrote Färbung. — *Oxim des β-Oxamino-β-methylanilinoäthylphenylketons*, $C_{16}H_{19}O_2N_3$ (X); Bldg. aus dem *Kondensationsprod. des Methylanilins mit Oxymethylenacetophenon* (F. 103°) in A. + $NH_2 \cdot OH$-HCl in wss. Lsg. u. KOH (24 Stdn.), Krystalle, aus A., F. 107°; ll. in NaOH u. HCl, gibt mit H_2SO_4 ein wl. Salz. Wurde beim Verdampfen des A. zu stark erwärmt, zers. sich die Verb. unter Abspaltung von Methylanilin. — Bei einem Vers. wurde an Stelle der beschriebenen Verb. eine andere Substanz erhalten, Nadeln, aus Bzn., F. 77°, l. in Laugen, unl. in Säuren. — Die folgenden Acetylderivv. verschiedener Oxime wurden nicht rein dargestellt, da es nur darauf

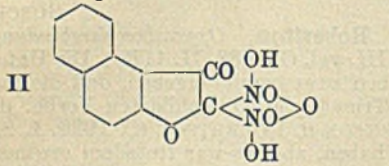
ankam, festzustellen, wieviele Essigsäurereste von den einzelnen Substanzen aufgenommen u. wieviele mit starker k. methylalkoh. KOH wieder abgespalten wurden. Deriv. von $C_6H_5 \cdot C(: NOH) \cdot CH_2 \cdot C(: NOH) \cdot C_6H_5$: Die alkoh.-alkal. Lsg. des *Diacetats des Dibenzoylmethandioxims*, F. 154°, schied über Nacht *3,5-Diphenylisoxazol*, Blätter, F. 140°, ab; aus dem Filtrat fiel beim Ansäuern das ursprüngliche Dioxim aus. — Derivv. von $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(: N \cdot OH) \cdot C_6H_5$: die Lsg. dieses aus *Benzalacetophenon* entstehenden *Oxaminooxims*, F. 197°, in Essigsäureanhydrid gibt beim Eindunsten über Kalk im Vakuum eine *Triacetylverb.*, $C_{21}H_{22}O_5N_2$. — Beim Eindunsten der methylalkoh.-alkal. Lsg. der Substanz im Vakuum u. Ansäuern mit Essigsäure entsteht ein *N-Monoacetylderiv.*, $C_{17}H_{18}O_3N_2$; F. 80°; l. in Alkali; gibt mit $FeCl_3$ eine blaustichig-rote Färbung. — Derivv. von $C_6H_5 \cdot C(: N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_3$: Beim Auflösen dieses *Oxaminooxims aus Crotonylbenzol*, F. 147°, in Essigsäureanhydrid (starke Erwärmung) entsteht ein *Triacetat*, $C_{16}H_{20}O_5N_2$. Beim Verseifen der Verb. in der Kälte entsteht eine *N-Monoacetylverb.*; färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv bräunlichviolett u. ist l. in Laugen. — Deriv. von $C_6H_5 \cdot C(: N \cdot OH) \cdot C(: N \cdot OH) \cdot CH_3$: Das *Dioxim des Benzoylacetons* geht nur langsam, unter geringer Erwärmung in Essigsäureanhydrid hinein, unter Bldg. eines *Diacetylderiv.* $C_{14}H_{16}O_4N_2$; gibt bei Verseifung das Dioxim zurück. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1062—77. 6/6. 1934. Marburg, Chem. Inst.) BUSCH.

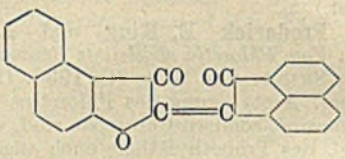
Frederick E. King und **Alexander Robertson**, *Oxycarbonylverbindungen. IX. Vom Phloretin abgeleitete Benzopyrone.* (VIII. vgl. C. **1932**. II. 1178.) Die Unterss. von SHINODA u. SATO (C. **1930**. II. 404) haben zwar bereits ergeben, daß die durch energ. Acetylierung des Phloretins u. seines Trimethyläthers gebildeten Verbb. nicht Cumarine, sondern Chromone sind, wie es JOHNSON u. ROBERTSON (C. **1930**. I. 2102) bzgl. des Trimethyläthers auch angenommen haben, aber es war trotzdem erwünscht, die Konst. dieser Verbb. noch auf einem anderen Wege sicher zu stellen. Vff. haben zuerst versucht, Chromone von diesem Typus aus Phloroglucindimethyläther u. geeigneten β-Ketonsäureestern nach dem Verf. von SIMONIS zu synthetisieren, aber die Rk.-Prodd. waren Cumarine (vgl. dazu C. **1931**. II. 853; ferner CHAKRAVARTI, C. **1931**. II. 3211). Der Beweis für die Chromonstruktur obiger Verbb. gelang aber durch Kondensation mit Benzaldehyd zu Styrylderivv. nach HEILBRON u. Mitarbeitern (C. **1924**. I. 2139). Mittels desselben Verf. ließ sich zeigen, daß die Acetylierung anderer Derivv. des o-Oxy-β-phenylpropiophenons ebenfalls zu Chromonen führt.

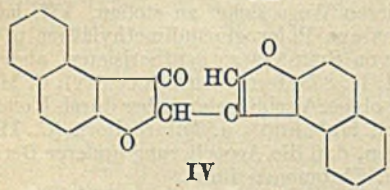
Versuche. *5,7,4'-Triacetoxy-2-methyl-3-benzylchromon.* Aus Phloretin mit Acetanhydrid u. Na-Acetat (Dampfbad, 10—12 Stdn.). Wiederholt aus A., F. 170°. — *5,7,4'-Trioxy-2-methyl-3-benzylchromon.* Voriges mit 8%ig. methylalkoh. NaOH 2 Stdn. gekocht, mit verd. Eg. angesäuert, CH_3OH verdampft. Aus 50%ig. CH_3OH Nadeln, F. 204—207°. — *Trimethyläther.* Durch längeres Kochen des vorigen in Aceton mit CH_3J u. K_2CO_3. Aus CH_3OH Nadeln, F. 166°. — *5,7,4'-Trimethoxy-2-styryl-3-benzylchromon*, $C_{27}H_{24}O_5$. Durch 2-std. Kochen des vorigen in alkoh. C_2H_5ONa-Lsg. mit Benzaldehyd. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 165°. H_2SO_4-Lsg. tief gelb, grün fluorescierend. — *β-Phenylpropionitril*, C_9H_9N. Durch 1,5-std. Kochen des Amids mit $SOCl_2$. Kp.$_{18}$ 137°. Ausbeute 81%. (vgl. KLARMANN, C. **1926**. II. 2566). — *2-Oxy-4,6-dimethoxy-β-phenylpropiophenon*, $C_{17}H_{18}O_4$. Aus vorigem, Phloroglucindimethyläther u. $ZnCl_2$ in absol. Ä. mit HCl-Gas; nach 30 Stdn. Ketimidsalze mit W. 15 Min. gekocht. Öl lieferte aus A. Platten, F. 105°. In A. mit $FeCl_3$ tief rotviolett. — *4-Oxy-2,6-dimethoxy-β-phenylpropiophenon*, $C_{17}H_{18}O_4$, $^1/_2$ H_2O. Aus dem alkoh. Filtrat des vorigen mit Essigester als *Imidchlorozinkat*, aus A. gelbe Prismen, F. 206—208° (Zers.). Durch Kochen desselben mit W. das Keton, aus 50%ig. A. Platten, F. 73—74°, wasserfrei F. 104—105°, l. in 1%ig. NaOH. Keine $FeCl_3$-Rk. — *5,7-Dimethoxy-2-methyl-3-benzylchromon*, $C_{19}H_{18}O_4$. Aus vorvorigem mit Acetanhydrid u. Na-Acetat (190°, 20 Stdn.). Aus A. Nadelbüschel, F. 168°. H_2SO_4-Lsg. farblos, schwach blau fluorescierend. — *5,7-Dimethoxy-2-styryl-3-benzylchromon*, $C_{26}H_{22}O_4$. Aus vorigem wie oben. Aus A. hellgelbe Nadeln, F. 179—181°. — *7-Methoxy-2-styryl-3-benzylchromon*, $C_{25}H_{20}O_3$. Aus 7-Methoxy-2-methyl-3-benzylchromon (SHINODA u. SATO, l. c.). Aus A. voluminöse, hellchamoisfarbene Nadeln, F. 174°. H_2SO_4-Lsg. tief gelb, grün fluorescierend. — *5,7-Dimethoxy-3-benzyl-4-methylcumarin*, $C_{19}H_{18}O_4$. Aus Phloroglucindimethyläther, α-Benzylacetessigester u. P_2O_5 (W.-Bad, 30 Min.); mit W. aufgenommen, mit NaOH schwach alkalisiert. Aus A. Nadeln, F. 172—173°. H_2SO_4-Lsg. grünlichgelb, intensiv grün fluorescierend. — *5,7,4'-Trimethoxy-3-benzyl-4-methylcumarin*, $C_{20}H_{20}O_5$. Mit α-[p-Methoxybenzyl]-acetessigester (48 Stdn. Raumtemp., 3—5 Min. 100°). Aus

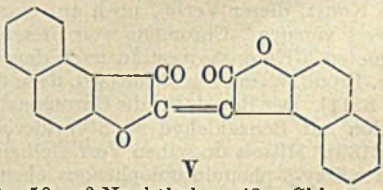
CH_3OH Nadeln, F. 137°. Mit H_2SO_4 wie voriges. (J. chem. Soc. London **1934**. 403—05. April. London u. Oxford, Univ.) LINDENBAUM.

K. Dziewoński und **T. Dużyk**, *Reaktionen von Chloracetylchlorid mit β-Naphthol.* Läßt man die beiden Komponenten in Nitrobenzol in Ggw. von überschüssigem $AlCl_3$ miteinander reagieren, so entsteht hauptsächlich das schon von FRIES u. M. (C. **1921**. I. 948. **1923**. III. 447) beschriebene *4,5-Benzocumaranon-(3)* (I) u. als Nebenprod. dessen *Anhydrobisverb.* (IV), bei deren Bldg. I zur Hälfte in der tautomeren Enolform reagiert. Sind Spuren von Feuchtigkeit im Rk.-Gemisch, so erhält man nur I. Das von FRIES u. PUSCH (C. **1925**. I. 2561) als IV beschriebene Prod. (F. 211°) war wohl unrein. — Von I wurden ein *Mono-*, *Di-* u. *Trinitroderiv.* erhalten. Die NO_2-Gruppen der beiden ersten befinden sich in Stellung 2, denn beide Verbb. werden durch alkal. Red. in *2-Oxy-1-naphthoesäure* übergeführt. Diese Aufspaltung des Furanringes beweist auch die Konst. von I endgültig. Die 3 Nitroderivv. zeichnen sich durch ausgesprochenen Säurecharakter aus u. geben unter Umwandlung in die Aciformen farbige alkal. Lsgg. Vom Di- u. Trinitroderiv. wurden die freien Aciformen bzw. deren Anhydride (z. B. II) u. deren Di-K-Salze isoliert. — I kondensiert sich mit o-Diketonen zu Verbb. vom Indigotypus, z. B. mit Acenaphthenchinon zu III. — Auch von IV wurden einige Derivv. dargestellt.









Versuche. *4,5-Benzocumaranon-(3)* (I). 50 g β-Naphthol u. 40 g Chloracetylchlorid in 500 ccm Nitrobenzol lösen, bei Raumtemp. in ca. 5 Stdn. 70 g $AlCl_3$ eintragen, nach 24 Stdn. auf Eis gießen, Nitrobenzolschicht mit W. waschen, mit Dampf dest., krystallinen Rückstand mit 50%ig. A. ausziehen, wobei I gel. wird u. IV zurückbleibt. Aus 50%ig. A. (Kohle) farblose Nadeln, F. 133°. Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb. — *2-Nitroderiv.*, $C_{12}H_7O_4N$. 5 g I in 20 ccm Eg. suspendieren, unter W.-Kühlung 3 ccm HNO_3 (D. 1,52) eintropfen; nach einiger Zeit Nd. Aus 30%ig. A. gelblichgrüne Nadeln, F. 190° (Zers.). Lsg. in Lauge rot. — *2,2-Dinitroderiv.*, $C_{12}H_6O_6N_2$. Ebenso mit 4 ccm HNO_3. Aus verd. Eg. gelbe Nadeln, F. 160° (Zers.). Lsg. in Lauge gelbgrün. — *2,2,Bz-Trinitroderiv.*, $C_{12}H_5O_8N_3$. Mit 5 ccm HNO_3; 24 Stdn. stehen lassen. Aus Eg. gelbe Nadeln, F. 189°. Lsg. in sehr verd. Lauge orangerot. — *2-Oxy-1-naphthoesäure.* Lsg. des Mono- oder Dinitroderiv. in 10%ig. KOH auf W.-Bad erhitzen u. Zn-Staub eintragen, Filtrat mit Säure fällen. Aus verd. A. Nadeln, F. 154° (Zers.). — *2,2-Acidinitro-4,5-benzocumaranon-(3)* (II), $C_{12}H_8O_7N_2$. Dinitroderiv. in verd. Lauge lösen, mit Säure fällen. Aus Bzl. oder sehr verd. A. farblose Nadeln, F. 152° (Zers.). — *Di-K-Salz*, $C_{12}H_6O_7N_2K_2$. II in A. lösen u. alkoh. KOH zugeben. Grünlichgelbe Nadeln. — *2,2-Acidinitro-4,5-benzo-Bz-nitrocumaranon-(3)*, $C_{12}H_7O_9N_3$. Analog aus dem Trinitroderiv. Aus verd. A. oder Bzl. gelbliche Nadeln, F. 202° (Zers.). *Di-K-Salz*, $C_{12}H_5O_9N_3K_2$, rote Nadeln. — *4,5-Benzocumaron-(2)-acenaphthen-(1')-indigo* (III), $C_{24}H_{12}O_3$. Darst. durch Kochen in Eg.-Acetanhydrid bis zur beendeten Nd.-Bldg. Aus Xylol orangegelbe Nadeln, F. 287° (Zers.). H_2SO_4-Lsg. blau. — *Anhydro-2,3'-bis-4,5-benzocumaranon-(3)* (IV), $C_{24}H_{14}O_3$. 1. Neben I (vgl. oben). 2. Aus I durch Verschmelzen mit konz. KOH oder durch Lösen in konz. H_2SO_4 u. nach 1 Stde. Gießen in W. Aus Chlf. oder h. Xylol + A. fast farblose Blättchen, F. 228—229°. Lsg. in wss.-alkoh. Lauge gelbgrün, in konz. H_2SO_4 violettrot. — *Pikrat*, $C_{30}H_{17}O_{10}N_3$. Durch Erwärmen in Bzl. Aus Bzl. braune Säulen, F. 170°. — *Bromderiv.*, $C_{24}H_{13}O_3Br$. In Chlf.; Nd. mit A. waschen. Aus Chlf. + A. braunrote Nadeln, F. 267°. Lsg. in wss.-alkoh. Lauge violett, in konz. H_2SO_4 grün. — *Dinitroderiv.*, $C_{24}H_{12}O_7N_2$. In Eg. mit HNO_3 (D. 1,52)-H_2SO_4 (1 : 1 Vol.).

Aus Chlf. + A. grünlichgelbe Nadeln, F. 161° (Zers.). Lsg. in wss.-alkoh. Lauge braun. — *4,5,4',5'-Dibenzooxindirubin* (V), $C_{24}H_{12}O_4$. IV in Xylol mit PbO_2 einige Stdn. kochen u. h. filtrieren. Aus Xylol orangegelbe Prismen, F. 335°. H_2SO_4-Lsg. blau, nach schwachem Erwärmen gelb. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. **1934**. 81—89. Jan./Febr. Krakau, Univ.) Lindenbaum.

Sherwood Taylor, *Die Manganohalogenide des Pyridins und Chinolins.* Verbb. von Pyridiniumhalogeniden mit Mn (II)-halogeniden sind schon mehrfach beschrieben worden. Reitzenstein (Z. anorg. allg. Chem. **18** [1898]. 290) beschreibt eine Verb. II als hellgrün u. erteilt ihr diese Formel hauptsächlich deshalb, weil die wahrscheinlichere Formel I schon von Pincussohn (Z. anorg. allg. Chem. **14** [1897]. 388) einer gelben Verb. zugeschrieben worden ist. Meyer u. Best (Z. anorg. allg. Chem. **22** [1900]. 182) beschreiben eine farblose Verb. III. Eine erneute Unters. dieser Salze hat ergeben,

I $(C_5H_5NH)_2MnCl_4$ II $MnCl_4$, 2 C_5H_5N
III $(C_5H_5NH)_2MnBr_4$ IV $C_5H_5NHMnCl_3$, H_2O

daß das Präparat von Reitzenstein als I zu formulieren ist; das Präparat von Pincussohn ist unrein u. enthält geringe Mengen einer rötlichen Verb. IV; das Salz von Meyer u. Best ist ebenfalls hellgrün. Die grüne Farbe ist offenbar eine Eig. des $MnCl_4''$-Ions; beim Auflösen von $MnCl_2$ in konz. HCl tritt eine schwache gelbgrüne Färbung auf, die auch beim Eindampfen der Lsgg. von $MnCl_2$ u. $LiCl_2$ beobachtet werden kann. — *Pyridiniumtetrachloromanganit* (I), aus MnO_2 u. Pyridin in konz. HCl, aus $MnCl_2$-Hydrat u. Pyridin in konz. HCl, aus wasserfreiem $MnCl_2$ u. $C_5H_5N \cdot HCl$ in gesätt. wss. Lsg. oder in absol. A. Hellgrüne Nadeln, F. 152—155° (Zers.), etwas zerfließlich, sll. in W.; konz. Lsgg. sind grün, verd. rötlich (Bldg. von IV). *Pyridiniumtetrabromomanganit* (III), aus $C_5H_5N \cdot HBr$ u. MnO_2 in alkoh. HBr oder aus $MnBr_2$ u. $C_5H_5N \cdot HBr$ in W. Gelbstichig grüne Krystalle aus A., F. 173° ohne Zers., ist in A. leichter, in W. schwerer l. als I. Verss. zur Darst. des entsprechenden Jodids waren erfolglos. — *Pyridiniumtrichloromanganitmonohydrat* (V), durch Eindampfen einer wss. Lsg. von $MnCl_2$ u. $C_5H_5N \cdot HCl$ u. Umkrystallisieren aus A. (Bldg. des von Pincussohn beschriebenen Salzes $C_5H_5N \cdot HMnCl_3$) aus W. Rötliche Nadeln, sll. in W., zerfällt beim Erhitzen in die Komponenten, ohne zu schm. — *Chinoliniumtrichlormanganit*, C_9H_7N, $HMnCl_3$, 2 H_2O, aus Chinolin, $MnCl_2$-Hydrat u. konz. HCl. Rötliche Krystalle. Die durch Eindampfen der Mutterlauge, Verdünnung mit A. u. Extrahieren der ausgeschiedenen grünen Blättchen mit h. A. erhaltene Lsg. scheidet beim Abkühlen *Chinoliniumtetrachloromanganit* $(C_9H_7NH)_2MnCl_4$ (grüne Krystalle) aus; der Rückstand ist *Chinoliniumtrichloromanganitmonohydrat*, C_9H_7N, $HMnCl_3$, H_2O, schwach rötliches Pulver. *Chinoliniumtetrabromomanganit*, $(C_9H_7NH)_2MnBr_4$, aus C_9H_7N + HBr u. $MnBr_2$ in A. Schwach gelblichgrün. *Dihydrat*, $(C_9H_7NH)_2MnBr_4$ + 2 H_2O, aus $MnBr_2$ u. C_9H_7N + HBr in HBr (D. 1,5). Gelbrötlich. (J. chem. Soc. London **1934**. 699—701. Mai. East London College.) Ostertag.

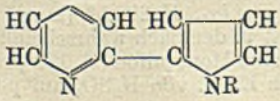
Hla Baw, Macdonald Bennett und **Phyllis Dearns**, *Stereoisomerie von Disulfoxyden und verwandten Substanzen.* IX. *Disulfoxyde in der Thianthrenreihe.* (VIII. vgl. C. **1931**. II. 2149.) Die zwei Thianthrendisulfoxyde von Fries u. Vogt (Ber. dtsch. chem. Ges. **44** [1911]. 756) sind bisher die einzigen stereoisomeren Disulfoxyde der Thianthrenreihe; bei anderen bisher untersuchten Thianthrenderivv. wurde auch bei Anwendung verschiedener Oxydationsmittel immer nur ein Disulfoxyd erhalten. Vff. teilen neue Verss. über die isomeren Thianthrendisulfoxyde mit u. beschreiben die Darst. isomerer Disulfoxyde aus Dimethoxy-, Dimethyl- u. Dichlorthianthren. β-Thianthrendisulfoxyd (F. 249°) ist in Eg. bei 25° mehr als dreimal leichter l. als das α-Dioxyd (F. 284°). Nach den Erfahrungen bei den Dithiandioxyden (C. **1927**. II. 1811) u. bei den Oxyden des Trimethylentrisulfids (C. **1929**. I. 1347) kann man daraufhin dem α-Dioxyd die trans-Konfiguration zuschreiben; zu demselben Schluß kamen Bergmann u. Tschudnowsky (C. **1932**. I. 2173) auf Grund von Dipolmessungen. Bei der Oxydation von 2,6-Dimethoxythianthren entsteht das Dioxyd vom F. 266 bis 268° (Fries u. Engelbertz, Liebigs Ann. Chem. **407** [1915]. 194) als Hauptprod.; aus den Mutterlaugen läßt sich ein Isomeres vom F. 198—200° isolieren. Durch Oxydation von 2,6-Dimethylthianthren erhielten Fries u. Volk (Ber. dtsch. chem. Ges. **42** [1909]. 1175) ein Monoxyd (F. 94°), ein Dioxyd (F. 194°) u. ein Disulfon (F. 286°); Vff. erhielten zwei Dioxyde (α-, F. 202,5° [korr.] u. β-, F. 174° [korr.]), von denen das β-Dioxyd leichter l. ist u. demnach wahrscheinlich die cis-Konfiguration besitzt, u. ein Trioxyd (F. 223°), das zum Monosulfon (F. 171°) reduziert werden kann. — 2,6-Dichlorthianthren entsteht durch Einw. von H_2SO_4 auf p-Chlorthiophenol, woraus

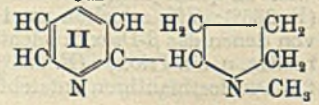
die Konst. hervorgeht. Die Konst. der Dichlorthianthrene vom F. 171° (Fries u. Vogt) u. 147° (Ray, J. chem. Soc. London **119** [1921]. 1959), die beide aus S_2Cl_2 u. C_6H_5Cl dargestellt wurden, ist noch fraglich. Eine Wiederholung der Verss. ergab als Endprod. geringe Mengen 2,6-Dichlorthianthren. Fries u. Vogt sehen ihr Prod. wegen der gleichzeitigen Bldg. von 4,4'-Dichlordiphenylsulfid als 2,7-Deriv. an; man hat aber das entsprechende Disulfid als Zwischenprod. anzunehmen; angesichts der geringen Ausbeuten an Dichlorthianthren vom F. 171° ist es fraglich, ob das 2,7-Deriv. tatsächlich isoliert ist. Bei der Oxydation des 2,6-Dichlorderiv. erhält man ein Monoxyd, ein Monosulfon, zwei stereoisomere Dioxyde, ein Trioxyd u. das Disulfon. — Infolge der nichtebenen Konfiguration des Thianthrenmoleküls (Bennett u. Glasstone, C. **1934**. I. 3552) sind noch mehr stereoisomere Oxyde, u. zwar zwei Monoxyde, drei Dioxyde u. zwei Trioxyde zu erwarten; eine genaue Nachprüfung der Oxydationsprodd. hat aber keine Anzeichen für die Existenz dieser anderen Isomeren ergeben; wahrscheinlich sind sie nicht genügend beständig.

Versuche. *α-Thianthrendioxyd*, als Hauptprod. bei der Oxydation von Thianthren mit feuchtem Cl oder mit HNO_3 (D. 1,2). Prismat. Nadeln aus Eg., F. 284°. Löslichkeit *L* (g in 100 g Lösungsm.) in Eg. bei 25° 0,596. Daneben entsteht *β-Thianthrendioxyd*, Krystalle aus absol. A., F. 249°, *L* in Eg. bei 25° 2,13. — *2,6-Dimethoxythianthren-α-dioxyd*, $C_{14}H_{12}O_4S_2$, als Hauptprod. bei der Oxydation von 2,6-Dimethoxythianthren mit HNO_3 (D. 1,2) oder mit H_2O_2 in Eg. Krystalle aus Dekalin, Nadeln aus Eg., F. 266—268°. Daneben erhält man bei der Oxydation mit HNO_3 das *β-Dioxyd*, $C_{14}H_{12}O_4S_2$, Prismen oder Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 198—200°; bei der Oxydation mit H_2O_2 treten anscheinend geringe Mengen auf, das Oxyd kann aber nicht rein isoliert werden. Beide Isomeren lösen sich in konz. H_2SO_4 rötlichviolett. — *2,6-Dimethylthianthren-α-dioxyd*, aus 2,6-Dimethylthianthren u. Perhydrol in Eg. bei 75—80°. Nadeln aus Methanol, F. 202,5° (korr.), ident. mit der von Fries u. Volk mit F. 194° beschriebenen Verb. *L* bei 18° in Essigester 1,06, in Methanol 0,55. Daneben das *β-Dioxyd*, Nadeln aus Methanol, F. 174° (korr.), *L* bei 18° in Essigester 1,06 (wie beim α-Dioxyd), in Methanol 1,66; in W. leichter l. als das α-Dioxyd. Bei Anwendung von überschüssigem Perhydrol erhält man *2,6-Dimethylthianthrentrioxyd*, $C_{14}H_{12}O_3S_2$, Krystalle aus Methanol, F. 223°. Daraus durch Red. mit Zn u. Eg. *2,6-Dimethylthianthrenmonosulfon*, $C_{14}H_{12}O_2S_2$, Polyeder aus Eg., F. 170—171°; gibt mit dem β-Dioxyd F.-Depression. — *2,6-Dichlorthianthren*, $C_{12}H_6Cl_2S_2$, durch Einw. von rauchender H_2SO_4 auf p-Chlorthiophenol, ferner in geringer Menge aus C_6H_5Cl, S_2Cl_2 u. $AlCl_3$. Nadeln aus Eg., F. 186° (korr.). Löst sich allmählich in konz. H_2SO_4 mit violettblauer Farbe, die beim Erwärmen in Blau übergeht. *2,6-Dichlorthianthren-α-dioxyd*, $C_{12}H_6O_2Cl_2S_2$, aus Dichlorthianthren u. 2 Äquivalenten H_2O_2 in Eg. erst bei 80°, dann bei Siedetemp. Nadeln aus Eg., F. 313° (korr.), *L* in Eg. bei 18° 0,07. Daneben das *β-Dioxyd*, Nadeln aus Eg., F. 267,5° (korr.), erstarrt wieder u. schm. erneut bei ca. 300° (Übergang in das α-Dioxyd?). *L* in Eg. bei 18° 0,37. *2,6-Dichlorthianthrenmonoxyd*, $C_{12}H_6OCl_2S_2$ aus Dichlorthianthren u. 1 Äquivalent H_2O_2 in Eg. Nadeln aus Eg. oder Toluol, F. 235 bis 237° (Zers.). Mit 3 Äquivalent H_2O_2 erhält man das *Trioxyd*, Nadeln aus Eg., F. 281°, das bei der Red. mit Zn u. Eg. das *Monosulfon*, $C_{12}H_6O_2Cl_2S_2$ liefert; Nadeln aus Eg., F. 215°. *Disulfon*, $C_{12}H_6O_4Cl_2S_2$, aus Dichlorthianthren u. überschüssigem CrO_3 in Eg. Tafeln aus Eg., F. 305° (korr.). (J. chem. Soc. London **1934**. 680—84. Mai. Sheffield, Univ.) Ostertag.

J. P. Wibaut und **A. G. Oosterhuis**, *Die Synthese des α-Nicotins*. Durch direkte Red. des 3,2'-Nicotyrins mit Zink u. HCl erhielten Wibaut u. Hackmann (vgl. C. **1933**. I. 433) ein Gemisch von Dihydronicotyrin u. d,l-Nicotin. Vff. berichten nun über die in gleicher Weise ausgeführte Red. des 2,2'-Nicotyrins [1-Methyl-2-(2'-pyridyl)-pyrrol] (I), die ein neues Isomeres des Nicotins, das *α-Nicotin* [d,l-1-Methyl-2-(2'-pyridyl)-pyrrolidin] (II) lieferte. — Da die Konst. von III, das leicht in I übergeführt werden kann, durch Synthese sichergestellt ist (Wibaut, C. **1926**. II. 1754), muß α-Nicotin Formel II besitzen. Über die physiol. Eigg. des α-Nicotins u. seine Spaltung in die opt. Antipoden soll später berichtet werden. Eigenartigerweise konnte III mit Zink u. HCl, auch bei erhöhter Temp. nicht reduziert werden.

I R = CH_3
III R = H





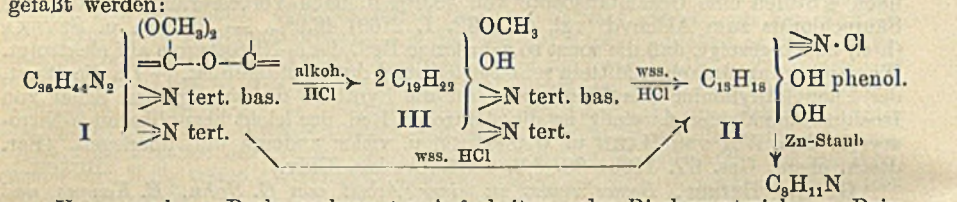
Versuche. Das aus dem Dipikrat mit wss. NH_3 dargestellte 2,2'-Nicotyrin wurde mit Zink u. HCl in der Siedehitze reduziert; da die Red. unvollständig verläuft, wurde II vom unveränderten I über die Dipikrate getrennt. — *α-Nicotin*, $C_{10}H_{14}N_2$, aus dem Dipikrat mit wss. NH_3, Kp.$_1$ ca. 120° (N_2-Atmosphäre). Farblose Fl. von schwachem charakterist. Geruch, die beim Aufbewahren bald eine dunkle Farbe annimmt. — *Dipikrat*, $C_{22}H_{20}N_8O_{14}$, aus A. gelbe, glänzende Blättchen vom F. 179°, Zers.; wl. in h. A. u. h. W., fast unl. in Aceton, Ä., Bzn. u. Chlf. — *Chloroplatinat*, $C_{10}H_{14}N_2 + H_2PtCl_6$, aus verd. HCl glänzende orange Blättchen vom F. ca. 218—219°, Zers. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4] 14). 941—44. 1933. Amsterdam, Univ.) Schicke.

K. H. Slotta und **G. Szyska**, *Synthese des Mescalins.* (*Eine Berichtigung der gleichlautenden Arbeit von G. Hahn und H. Wassmuth.*) Während die Synthese von Hahn u. Wassmuth (C. **1934**. I. 3858) nach 10 Stufen 19,6—20,7% ergibt, erzielten Vff. (C. **1933**. II. 2823) vom gleichen Ausgangspunkt, *Trimethyläthergallussäure*, an nach 4 Stufen eine Gesamtausbeute von 40,0% u. nach Verbesserung der Red. des Säurechlorids zum Aldehyd (vgl. C. **1932**. I. 2169) 46,9%. — Slotta u. Szyska (l. c.) haben gezeigt, daß die sonst so schwierige Red. der ω-Nitrostyrole auf elektrolyt. Wege mit ganz einfachen Mitteln sehr befriedigend durchzuführen ist. — Da die Darst. der Phenyläthylamine das Eingangstor für die Synthese der sehr großen Schar von Isochinolinalkaloiden darstellt, ist die elektrolyt. Red. der leicht herstellbaren ω-Nitrostyrole dem Weg von Hahn u. Wassmuth u. vielen anderen weit überlegen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1106—08. 6/6. 1934. Breslau, Univ.) Busch.

George Barger, *Bemerkungen zu einer Arbeit von G. Hahn, E. Kappes und H. Ludewig über Yohimbin.* Die Arbeit von Hahn etc. (C. **1934**. I. 3860) ist eine Bestätigung der von Barger u. Scholz vorgeschlagenen Konst.-Formel des *Yohimbins*. — Die Auffindung der Abbauprodd. *Harman* u. *m-Toluylsäure* erfolgte schon früher durch Barger u. Scholz (C. **1933**. II. 1190; **1934**. I. 1329). — Es bleibt im Yohimbin hauptsächlich noch übrig, die Haftstelle der Carboxylgruppe etwas besser zu begründen u. diejenige der OH-Gruppe zu ermitteln. Die von Hahn u. a. hierfür diskutierte Haftstelle 18 erscheint wegen der Bldg. der Bernsteinsäure aus Diacetylyohimbin (Hahn u. Just, C. **1932**. II. 68) u. aus Yohimboasäure (Barger) unwahrscheinlich. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1124—25. 6/6. 1934. Edinburgh, Univ.) Busch.

Alfred Bertho und **Friedrich Moog**, *Alkaloide der Pereirorinde.* II. *Zur Konstitution des Geissospermins. Über Pereirin.* (I. vgl. C. **1931**. II. 2885.) Das aus den Geissospermin-Mutterlaugen isolierte *Pereirin* kommt in der Rinde nur in ganz geringer Menge vor. Die Angaben von Hesse bzgl. F. u. Zus. konnten nicht bestätigt werden. Analysen u. Mol.-Gew.-Bestst. führten zur Formel $C_{20}H_{26}ON_2 + {}^1/_2\,H_2O$. Weder die Base noch ihre Salze konnten krystallin erhalten werden. Das eine N-Atom ist bas. u., wie aus der Bldg. eines *Monojodmethylats* hervorgeht, tertiär gebunden. Von dem anderen N-Atom läßt sich noch nichts sagen. OCH_3 u. NCH_3 sind nicht vorhanden. Da die $FeCl_3$-Rk. positiv ist, darf man annehmen, daß das O-Atom einem phenol. OH angehört, obwohl es nicht gelungen ist, dieses zu acylieren. Jedoch wurde mit CH_2N_2 ein *Methyläther* erhalten. Durch sd. verd. Säuren wird Pereirin im Gegensatz zu I nicht verändert. — *Geissospermin* (I) wird durch sd. wss. HCl gespalten unter Bldg. eines *Phenolbetainhydrochlorids* von der Zus. $C_{13}H_{20}O_2NCl$ (II), welches mit HNO_3 keine Rotfärbung mehr gibt u. kein OCH_3 mehr enthält. Die Aufspaltung der Betainbrücke mittels CH_3J verlief bisher nicht glatt, u. ihr Prod. konnte noch nicht rein isoliert werden. Andererseits konnte der bei der Bldg. von II aus I abgespaltene CH_3OH zu über 50% nachgewiesen werden. Bei allen Verss. wurde weit über die Hälfte des eingesetzten I als II wiedergefunden. Über die Bildungsweise des II läßt sich noch nichts sagen. — Erst die gemäßigte hydrolyt. Spaltung des I mit alkoh. HCl ergab eine Verb., welche zu I direkt in Beziehung gebracht werden konnte. Es handelt sich um eine ziemlich starke Base von der Formel $C_{20}H_{26}O_2N_2 + {}^1/_2\,H_2O$ (III), welche sich also vom Pereirin nur um 1 O mehr unterscheidet. III gibt mit HNO_3 noch die Brucinrk. u. enthält 1 OCH_3. Daraus u. aus der Tatsache, daß die Ausbeute an III weit über 50% des eingesetzten I beträgt, folgt, daß I 2 OCH_3, aber kein NCH_3 enthält; die früheren Angaben (I. Mitt.) sind zu berichtigen. I ist symm. gebaut, u. die beiden Hälften sind durch eine labile O-Brücke verbunden, welche bei der hydrolyt. Spaltung gesprengt wird: $C_{40}H_{50}O_3N_4 + H_2O = 2\,C_{20}H_{26}O_2N_2$. Die früher angegebene Formel des I muß um 2 H vermehrt werden. Auch unter der Wrkg. von wss. HCl zerfällt I zunächst in 2 Moll. III, denn dieses kann durch wss. HCl in II übergeführt werden. Auch bei längerer Einw.

von alkoh. HCl auf I entsteht schließlich II; folglich ist III das Zwischenprod. Aus der Bldg. von Salzen u. einem *Monojodmethylat* geht hervor, daß das eine N-Atom in III bas. u. tertiär gebunden ist; der andere N ist wahrscheinlich auch tertiär. — Die Zn-Staubdest. des II ergab eine pyridinartige Base, welche nach der Analyse des Chloroplatinats die Zus. $C_8H_{11}N$ besitzt u. am ehesten *2-Methyl-4-äthylpyridin* ist. Außerdem wurden neutrale, zähfl. Prodd. erhalten, welche nach Geruch u. Fichtenspanrk. Skatol oder Derivv. desselben sein dürften. — Die Natronkalkdest. des I lieferte ein skatolartig riechendes Basengemisch mit roter Fichtenspanrk., aber die Pikrate konnten wegen zu geringer Menge bisher nicht getrennt werden. Auch bei der KOH-NaOH-Schmelze entstanden hauptsächlich Indolbasen; aus dem Pikratgemisch konnte eine Fraktion von F. ca. 160° isoliert werden, vielleicht 2,3-Dimethylindolpikrat (F. 157°). — Bei der katalyt. Hydrierung blieb I im wesentlichen unangegriffen. — Die labile O-Brücke in I liegt vielleicht in Form einer Enoläthergruppe vor. Unter dieser Voraussetzung können die Ergebnisse der bisherigen Unterss. in folgendes Schema zusammengefaßt werden:

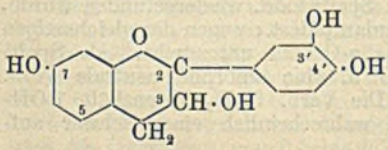


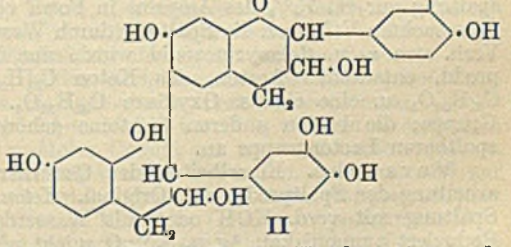
Versuche. Bzgl. verbesserter Aufarbeitung des Rindenmaterials u. Reingewinnung der Alkaloide muß auf das Original verwiesen werden. — *Pereirin*, $C_{20}H_{26}ON_2$, $^1/_2$ H_2O, amorph, gelblich, F. 134—135° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$ = +137,5° in A., intensiv bitter schmeckend, unl. in W., sonst ll., auch in allen Säuren, sehr schwach bas., gegen höhere Tempp. sehr empfindlich. Bildet mit 2-bas. Säuren saure Salze. In A. mit $FeCl_3$ tief rot. Gibt mit konz. HNO_3 die Brucinrk. — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{29}ON_2J$. Darst. in sd. CH_3OH. Amorph, tief gelb, Zers. 233—235°. — *Methyläther*, $C_{21}H_{28}ON_2$, amorph, gelblich, F. 195—197° (Zers.). — *Phenolbetainhydrochlorid* $C_{13}H_{20}O_2NCl$ (II). I-Sesquihydrat in 2-n. HCl gel., von etwas Schmieren filtriert, ca. $^1/_2$ Stde. gekocht, in Eis gekühlt, dicken Nd. abgesaugt, Filtrat weiter gekocht, bis beim Abkühlen nichts mehr ausfiel (6 bis 8 Stdn.), im Vakuum über KOH getrocknet. Gel. gebliebenes Betain durch Neutralisieren mit NH_4OH gefällt. Amorph, fast farblos, bei 350° noch nicht geschm., ll. in W. u. CH_3OH, etwas schwerer in A., sonst unl., aus der wss. Lsg. durch Säuren gefällt, lackmussauer. Mit $FeCl_3$ brauner, mit KJ weißer, mit H_2PtCl_6 gelblicher, beim Trocknen tief schwarzer, mit Pikrinsäure tief gelber Nd. Entfärbt $KMnO_4$ sofort. Mit Alkalien schleimiger Nd. des freien Betains. — *Spaltbase* $C_{20}H_{26}O_2N_2$, $^1/_2$ H_2O (III). Durch die sd. Lsg. von I-Sesquihydrat in absol. A. $3^1/_2$ Stdn. kräftig HCl geleitet (schon nach wenigen Min. tief rot), im Vakuum über $CaCl_2$ u. NaOH verdampft, tief roten Sirup in W. gel., filtriert, mit NH_4OH vorsichtig neutralisiert, wieder filtriert, mit konz. NH_4OH gefällt, im Vakuum über KOH getrocknet. Amorph, fast weiß, F. 115°, $[\alpha]_D^{20}$ = —57,4° in A., meist l., l. in allen Säuren, in A. stark lackmusalkal., gegen verseifende Agentien resistent. Mit konz. HCl tief carmoisinrot. — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{29}O_2N_2J$, $^1/_2$ H_2O, gelbliches Pulver, F. 230—235°, ll. in W. u. A. — Überführung von III in II durch 4-std. Kochen mit 2-n. HCl; weiter wie oben unter II. — III mit Zn-Staub dest., in stark gekühlter Vorlage kondensiertes Prod. mit W.-Dampf dest., Destillat mit HCl angesäuert, neutrale Prodd. mit Ä. entfernt, saure Lsg. über KOH verdampft, aus dem Rückstand die Base mit KOH u. Ä. frei gemacht, äth. Lsg. wieder mit 2-n. HCl ausgezogen. Mit H_2PtCl_6 das *Chloroplatinat* $(C_8H_{11}N)_2$, H_2PtCl_6, gelbe, warzenförmige Kryställchen, F. 191—192°. — Bei Verss., I zu hydrieren, wurde einmal eine Verb. $C_{12}H_{16}O_4NCl$, $^1/_2$ H_2O, gelbe Krystallwarzen, F. 267—268° (Zers.), isoliert, später aber nicht wieder erhalten. (Liebigs Ann. Chem. **509**. 241—58. 18/4. 1934. München, Bayr. Akad. d. Wiss.) Lindenbaum.

Karl Freudenberg und **Peter Maitland**, *Der Quebrachogerbstoff.* 27. Mitt. *über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.* (26. vgl. C. **1932**. II. 1025; vgl. auch K. Freudenberg, Tannin, Cellulose, Lignin [Berlin 1933], S. 5 u. 64.) Als Grundsubstanz des aus einem unentwirrbaren Gemisch von Kondensationsprodd. verschiedensten Kondensationsgrades, vom wasserlöslichen eigentlichen Gerbstoff bis zu den unl. „Phlobaphenen", bestehenden *Quebrachogerbstoffs* war in vorderster Linie wahrscheinlich das

als *Quebrachocatechin* bezeichnete *3,7,3',4'-Tetraoxyflavan* (I). Dieses wurde synthetisiert, u. aus seinen Eigg. u. denen seiner Kondensationsprodd. sowie aus den Eigg. des Quebrachogerbstoffs läßt sich schließen, daß der Gerbstoff tatsächlich ihm entstammt. — *d-Catechin* wurde aus seinem Pentaacetat mit wss. $Ba(OH)_2$ bei 20° in 44% Ausbeute gewonnen. — *Triacetyl-ω-3,4-trioxyacetophenon*, durch Kochen von ω-Chlor-3,4-dioxyacetophenon, Essigsäureanhydrid u. K-Acetat, F. 96—98°. Daraus wurde in Verbesserung des Verf. von Leon u. Robinson (C. **1932**. I. 81) mit β-Resorcylaldehyd (+ HCl) *Fisetinidinchlorid* erhalten, dessen Hydrierung in 96%ig. A. in Ggw. von PtO_2 u. nachfolgende Behandlung des Rk.-Prod. mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid *Tetraacetyl-d,l-epiquebrachocatechin*, $C_{23}H_{22}O_9$, Krystalle aus Methylalkohol, F. 184 bis 186°, ergab. Daraus entstand durch Entacetylierung wie oben beim d-Catechin *d,l-Epiquebrachocatechin*, $C_{15}H_{14}O_5$ (I), Krystalle aus W., die Krystallwasser enthalten u. in diesem bei 93—96° schm. In Analogie zum gewöhnlichen oder Gambircatechin wurde das zuerst entstehende I als d,l-Epiquebrachocatechin bezeichnet, es kann wie dieses umgelagert werden in ein zweites als *d,l-Quebrachocatechin* bezeichnetes Racemat, dessen (neben dem Tetraacetat von I) durch Erhitzen von I mit $KHCO_3$ u. W. unter Luftabschluß auf 115° u. nachherige Behandlung des Rk.-Prod. mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid erhaltenes *Tetraacetat*, $C_{23}H_{22}O_9$, bei 144—146° schm. — I ist empfindlicher als Catechin, das an Stelle des H-Atoms 5 eine weitere OH-Gruppe enthält u. konnte wohl daher weder im Quebrachoholz noch in Blätterproben aufgefunden werden, es färbt sich langsam an der Luft, gibt mit starker Barytlauge einen im Überschuß l. Nd. u. mit sd. HCl ein unl. Kondensationsprod.

Zur Ermittlung des für das Konst.-Problem des Quebrachogerbstoffs wichtigen Kondensationsprinzips wurde das, das Hydroxyl in 3 nicht mehr enthaltende 7,3',4'-Trioxyflavan synthetisiert u. daraus, daß dieses noch viel empfindlicher ist als I, geschlossen, daß der Brückensauerstoff der Ausgangspunkt für die Kondensationsrk. ist. — *3,4-Dioxyacetophenon*, aus ω-Chlor-3,4-dioxyacetophenon mit Zn-Staub u. Eg. nach Stephen u. Weizmann (J. chem. Soc. London **1914**. 1051). Daraus mit β-Resorcylaldehyd in Essigester u. HCl *Butinidinchlorid*, dessen Red. in Ggw. von PtO_2 u. nachfolgende Behandlung des Rk.-Prod. mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid führte zu *7,3',4'-Triacetoxyflavan*, $C_{21}H_{20}O_7$, F. 137—139°, woraus durch Kochen mit alkoh. K-Acetat gewonnen wurde *7,3,4'-Trioxyflavan*, $C_{15}H_{14}O_4$, nadelförmige Krystalle, die sich an der Luft rot färben, F. 175—178° zu einer roten Fl., unbeständig in h. W., gibt beim Erwärmen mit 2%ig. HCl ein rotes unl. „Phlobaphen." — Die Tatsache,





daß das aus I durch mehrstd. Erhitzen mit verd. Säure erhaltene Kondensationsprod. dieselbe Elementarzus. hat wie I, was auch ungefähr für den Acetylgeh. des acetylierten Kondensationsprod. zutrifft, zeigt, daß die Kondensation zunächst ohne Verlust von W. verläuft. Das wird am wahrscheinlichsten durch Öffnung des Ringes unter gleichzeitiger Kondensation etwa nach dem Schema II (1. Stufe der Phlobaphen- oder Rotbldg.) erklärt. Durch die Sauerstoffbrücke des Kondensationsprod. kann die Rk. in beliebiger Weise fortschreiten, wodurch das von allen vorliegenden Erfahrungen geforderte kontinuierliche Kondensationsprinzip gegeben ist. Daß hierbei der Resorcinkern beteiligt ist, erhellt daraus, daß die Oxydation des methylierten künstlichen (u. auch natürlichen) Quebrachophlobaphens zu beträchtlichen Mengen Veratrumsäure führt, also der Brenzcatechinrest zu großen Teilen unberührt geblieben ist. Wenn die Einw. der verd. Säure länger dauert, tritt sekundär H_2O-Abspaltung hinzu. — Der aus Quebrachoholz extrahierte Gerbstoff verhält sich ebenso wie das aus I mit verd. Säuren erhaltene Prod. Er wurde in 3 Fraktionen zerlegt: eine kleine wasserlösliche (A), eine in h. W. l., in k. wl. Hauptfraktion (B) u. eine in W. unl. kleine

Fraktion (C). C- u. H-Geh. der 3 Fraktionen war gleich, der C-Geh. lag aber 2% unter dem C-Geh. von I, ein Verhältnis, das auch für Gambirgerbstoff gegenüber gewöhnlichem Catechin besteht. Die Acetylzahl der Acetylprodd. der 3 Fraktionen unterschied sich nicht nennenswert von der von I, zeigte jedoch einen Abfall von **A** nach **B**. Fraktion **B** enthält 1,2% Methoxyl, was von noch anderen Bausteinen oder Beimengungen herrührt; sie lieferte bei der Kalischmelze 24% Resorcin. (Liebigs Ann. Chem. **510**. 193 bis 205. 18/5. 1934. Heidelberg, Univ.) Behrle.

P. Horrmann, *Beiträge zur Kenntnis der Harze. 3. Über die Einwirkung von Ozon auf α- und β-Amyrin*, von **J. Martinius**. (2. vgl. C. **1930**. I. 2408.) Die bisherigen Arbeiten über die Ozonisierung von Amyrin haben zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt. Dies ist in erster Linie durch die gewählten Lösungsmm., weiter durch die meist willkürlich gewählte Dauer der Einw. bedingt. Bei der Einw. von 8%ig. Ozon-O_2-Gemisch auf ca. 25%ig. Lsgg. von α- u. β-Amyrin in Essigester nimmt der O-Geh. der gelben amorphen Ozonide bis auf 32%, entsprechend 10—11 O-Atomen, zu. Man erhält nur bei 6- bzw. 12-std. Einw. Ozonide von gleicher Zus., bei kürzerer Einw. erhält man schwankende Werte. Alkali spaltet die Ozonide in einen in Alkali unl. u. einen in Alkali l. Teil; bei kurzer Ozoneinw. erhält man fast nur unl., bei langer hauptsächlich l. Spaltprodd. Durch Analyse der Ag-Salze der bei langer Einw. entstehenden Säuren wurde wahrscheinlich gemacht, daß bei mehr als 6-std. Einw. ein weitergehender Abbau erfolgt. Bei 6-std. Einw. entsteht ein Diozonid $C_{30}H_{50}O_7$. Angaben von Ruzicka (C. **1929**. II. 733) u. von Rollet (C. **1931**. II. 3206) über höhere O-Aufnahmen bei der Ozonisierung in CCl_4 oder Chlf. sind auf zurückgehaltene Lösungsmm. (ca. 20%) zurückzuführen, deren bei der Analyse nicht berücksichtigter Cl-Geh. den aus der Differenz ermittelten O-Geh. erhöht. Ebenso wie Essigester eignet sich auch CCl_4 als Lösungsm.; auch hier erhält man bei 6-std. Ozoneinw. die besten Resultate. Durch Alkalispaltung erhält man nach 1-std. Einw. 85% neutrale u. nur wenig in Alkalien l. Spaltprodd., nach 6 Stdn. 15% neutraler u. 50% l. Spaltprodd. Die Prodd. sind mit den in Essigesterlsg. gewonnenen ident. Die Alkalispaltung liefert Aceton, ein krystallines Keton $C_{21}H_{34}O$ (aus α-Amyrin F. 155—156°, $[\alpha]_D^{21} = +141°$; aus β-Amyrin F. 204—205°, opt.-inakt.), eine amorphe neutrale Verb. $C_{26}H_{40}O_3$ u. eine Oxysäure $C_{19}H_{30}O_3$. Abgesehen von der Verschiedenheit der beiden Ketone verhalten sich α- u. β-Amyrinozonid völlig gleich. Die Bldg. von Aceton läßt auf eine Isopropyl- oder Isopropylidengruppe schließen (vgl. Dieterle, C. **1931**. I. 2763). Mit dem von Dieterle (l. c.) bei der CrO_3-Oxydation neben Amyron erhaltenen Keton $C_{21}H_{34}O$ ist keines der beiden von Vff. isolierten ident. Da bei der Alkalispaltung nur ca. 75% des Amyrins in Form von Spaltprodd. wiedergefunden wurde, untersuchten Vff. noch die Spaltung durch Wasserdampfdest.; wegen des gleichartigen Verh. von α- u. β-Amyrinozonid wurde nur das α-Ozonid untersucht. Als Spaltprodd. entstanden Aceton, das Keton $C_{21}H_{34}O$ u. eine amorphe neutrale Verb. $C_{21}H_{34}O_3$ u. eine einbas. Oxysäure $C_{22}H_{36}O_4$. Die Verb. $C_{21}H_{34}O_3$ enthält 1 OH-Gruppe; die beiden anderen O-Atome gehören wahrscheinlich einer schwer aufspaltbaren Lactongruppe an.

Versuche. Einzelheiten der Ozonisierungs- u. Spaltungsverss. sowie Aufarbeitung der Spaltprodd. vgl. Original. *Keton $C_{21}H_{34}O$*, aus α-Amyrinozonid bei der Spaltung mit verd. KOH oder mit Wasserdampf. Nadeln aus A., F. 155—156°. Reduziert ammoniakal. Ag u. $KMnO_4$ nicht. Mit Br in Chlf. sind Doppelbindungen nicht nachweisbar. $[\alpha]_D^{21} = +141,2°$ in Chlf. *Semicarbazon*, $C_{22}H_{37}ON_3$, nadelige Krystalle aus Aceton, F. 290—291° (Zers.). *Oxim*, $C_{21}H_{35}ON$, Blättchen aus Aceton, F. 217—218° (Zers.). Das Phenylhydrazon ist unbeständig u. wurde nicht krystallin. erhalten. — *Verb. $C_{26}H_{40}O_3$*; aus α- oder β-Amyrinozonid bei der Spaltung mit verd. KOH. Nach Trocknen im Vakuum bei 60° weißgelbes Pulver; das Prod. aus α-Amyrin schm. von 135° an u. zers. sich beim Erhitzen im Hochvakuum, das aus β-Amyrin schm. bei 145—146°. Gibt nur schwache Ketonrkk., wahrscheinlich infolge beigemengtem $C_{21}H_{34}O$. Liefert kein Benzoat. *Säure $C_{19}H_{16}O_3$*, aus α- u. β-Amyrinozonid mit verd. KOH. Hellgelb, amorph, stark elektr. Ist einbas., enthält 2 akt. OH-Gruppen. Das Prod. aus α-Amyrin schm. von 140° u. zers. sich bei 152°, das aus β-Amyrin schm. bei 150—155° u. zers. sich bei 160—165°. Beide geben ein Salz $AgC_{19}H_{29}O_3$; das Ag-Salz der Säure aus α-Amyrin zers. sich bei 180—185°. *Keton $C_{21}H_{34}O$*, aus β-Amyrinozonid bei der Alkalispaltung. Krystalle, F. 204—206°, opt.-inakt. *Semicarbazon*, Nadeln, F. 265—266°. *Oxim*, Blättchen, F. 156°. Das Phenylhydrazon ist unbeständig. — *Verb. $C_{21}H_{34}O_3$*, bei der Spaltung von α-Amyrinozonid durch

Wasserdampfdest. Hellgelb, amorph, schm. von 95° an ohne Zers. $[\alpha]_D^{21} = +89,7°$ in Chlf., unl. in Sodalsg. Enthält 1 akt. OH-Gruppe. — *Säure* $C_{22}H_{36}O_4$, bei der Wasserdampfspaltung von α-Amyrinozonid. Hellgelbliches Pulver. Entwickelt von 112° an CO_2, schm. bei 160°. $[\alpha]_D^{21} = +40,3°$ in Chlf. Ist einbas. $AgC_{22}H_{35}O_4$, hellgelb, amorph, färbt sich von 168° an braun, zers. sich bei 183—185°. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **272**. 607—42. Mai 1934. Braunschweig, Techn. Hochschule.) OSTERTAG.

E. A. Georgi, *Die Harzsäuren.* Es wird auf die Veränderlichkeit der zur Identifizierung von Harzsäuren üblichen Daten — wie F., opt. Drehung, krystallograph. Angaben — an Hand von Beispielen hingewiesen. Dieses Verh. der Harzsäuren ist bei den Angaben in der früheren Literatur zu berücksichtigen. Zur weiteren Charakterisierung werden Sättigungsgrad (oder Zahl der Doppelbindungen), D. u. Anwendung der Phasenregel empfohlen. (J. chem. Educat. **10**. 415—18. 1933. Wilmington, Del., Hercules Powder Comp.) SCHWALBACH.

Joseph Koetschet, Aide-mémoire de chimie organique et essai de synopsis de la chimie organique. ⟨Classification, Nomenclature, Stoechiométrie, Bibliographie.⟩ Fasc. 1.: Hydrocarbures acycliques et leurs dérivés halogénés et nitrés. Bâle: E. Birkhaeuser & Cie 1934. (VIII, 70 S.) fr. 5.—.

E. Biochemie.

Friedrich Dessauer, *Neue Aufgaben der Biophysik.* (Strahlentherapie **47**. 17. 1933. Frankfurt, Univ.) KREBS.

L. K. Wolff und **G. Ras**, *Wirkung mitogenetischer Strahlen auf die Eier von Drosophila melanogaster.* Drosophila-Eier, die mit einer wachsenden Staphylokokkenkultur „bestrahlt" wurden, entwickelten sich schneller (gemessen am Ausschlüpfen der Larven) als Kontrollen. (Nature, London **133**. 499. 31/3. 1934. Utrecht, Univ., Hygien. Lab.) KREBS.

Charles I. Wright, *Die Diffusion von Kohlensäure durch Gewebe.* Die „Permeabilitätskonstante" für CO_2 ($= P \cdot 10^{-4}$, wobei P ccm pro cm u. Minute ist, wenn der Druckgradient 1 at pro cm ist) wurde bei 22° gemessen. Vf. erhielt für Froschhaut 3,05, Froschmuskel 5,29, gestreiften Muskel (Hund) 4,70, Bindegewebe (Hund) 2,65. Als Absorptionskoeff. der CO_2 fand Vf. für Froschhaut 0,73 ccm u. für Froschmuskel 0,78 ccm pro ccm (22°). (J. gen. Physiol. **17**. 657—76. 20/5. 1934. Rochester, N. Y., Dep. of Physiol.) KREBS.

Ben K. Harned und **Charles J. Deere**, *Die induzierte Oxydation von Cyanid.* Benutzt man Cyanide zur Hemmung von Metallkatalysen, so darf die Oxydation der Cyanide selbst oder ihr aktivierender Einfluß auf eine Systemkomponente nicht übersehen werden. Vff. finden, daß diese beiden Gesichtspunkte bei der O_2-Aufnahme alkal. Glucosesysteme in Ggw. von Cyaniden gut demonstriert werden können. Cyanid kann die O_2-Absorption von Glucose in 0,5-n. NaOH um 60% erhöhen u. außerdem wird die Oxydation von 0,5 bis 0,75 m-Molen Cyanid pro m-Mol Glucose induziert. Etwa 50% des Extra-O_2 beansprucht diese induzierte Oxydation, der Rest wird zur vollständigeren Oxydation des Zuckers benutzt. Cyanid wird dabei hauptsächlich in *Oxalsäure* u. *Ammoniak* umgewandelt; Glucose bildet bei Ggw. von Cyanid mehr CO_2. Die Oxydation von Cyanid bei Abwesenheit von Glucose führt *nicht* zu Oxalat. Es kann nicht entschieden werden, ob die Cyanidoxydation von der Oxydation eines cyanhydrinähnlichen Komplexes oder von der Oxydation des freien Cyanids durch ein Zuckerperoxyd oder H_2O_2 herrührt. H_2O_2 kann in dem alkal. Glucose-Cyanid-System kein Oxalat erzeugen. (J. biol. Chemistry **104**. 727—36. März 1934. Memphis, Univ. of Tennessee School of Biological Science, Departm. of Chemistry.) SCHÖBERL.

J. Verne und **Ch. Sannié**, *Untersuchungen über die Wirkung von Metallsalzen auf Gewebskulturen in vitro.* Ausführliche Mitteilung der C. **1933**. II. 1711 referierten Arbeit. (Bull. Soc. Chim. biol. **15**. 1022—43. 1933.) KOBEL.

Meyer Bodansky, Introduction to physiological chemistry. 3 rd ed. London: Chapman & Hall 1934. 8°. 25 s.

E_1. Enzymchemie.

F. F. Nord, *Kryolyse und Biotechnologie.* I. An der Änderung von Oberflächenspannung, Viscosität u. Gärgeschwindigkeit von gefrorenen u. wieder aufgetauten

Zymaselsgg. wird die Bedeutung der *Kryolyse* gezeigt, unter der die systemat. Anwendung verschiedener Frosttempp. u. Friergeschwindigkeiten auf verschiedene Substrate verstanden wird. (Chemiker-Ztg. **58**. 327—28. 21/4. 1934. Berlin, Tierärztl. Hochschule.) MAHN.

F. F. Nord, *Kryolyse und Biotechnologie.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Weitere Unterss. über die Änderungen von Viscosität u. Oberflächenspannung von Eialbumin-, Gelatine-, Gummi arabicum-, Saponin-, Metacholesterin-, Na-Oleatlsgg. u. Olivenölemulsionen zeigten, daß die Frostwrkg. in einer Desaggregation u. in höherer Konz. in einer Aggregation der kolloiden Teilchen besteht. (Chemiker-Ztg. **58**. 347—49. 28/4. 1934.) MAHN.

Alb.-J.-J. Van de Velde, *Untersuchungen über die Adsorption von Enzymen.* Es wird Ackererde, u. zwar von Sandboden, Tonboden, sowie Humusboden, als Adsorptionsmittel untersucht, u. zwar für Methylviolett u. Methylenblau, sowie eine Anzahl von Enzymen. Die ausführliche Wiedergabe der Einzelergebnisse übersteigt den Rahmen eines Referats. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **18**. 1095—1115. 1932. Gent, Univ.) HESSE.

Willibald Klein, *Experimentelle Studien über den Nucleinstoffwechsel.* XXXIII. Mitt. *Über Adenindesoxyribosid.* (XXXII. Mitt. vgl. C. **1933**. II. 3857.) Neben Guanindesoxyribosid, Cytosindesoxyribosid u. Thymosin wurde bei enzymat. Hydrolyse der vier in der Thymusnucleinsäure vorgebildeten Nucleoside nicht — wie zu erwarten wäre — Adenindesoxyribosid, sondern *Hypoxanthindesoxyribosid* erhalten. Dies wurde schon früher darauf zurückgeführt, daß in dem aus Darmschleimhaut hergestellten Fermentpräparat, welches bis jetzt das einzige brauchbare Mittel zur Darst. von Desoxyribonucleosiden ist, eine *Desaminase* vorhanden ist, welche die am Purinkern in 6-Stellung stehende NH_2-Gruppe abspaltet. Es wurde jetzt gefunden, daß diese Desaminase durch Silberion in bestimmter Konz. ($1 \cdot 10^{-2}$- bis $5 \cdot 10^{-2}$-mol. je l) spezif. gehemmt wird, während andererseits die am Abbau der Polynucleotide beteiligten Fermente, die Thymonucleinase u. die Phosphatase in ihrer Wirksamkeit kaum beeinträchtigt werden. Von den übrigen untersuchten Substanzen hat neben dem Sulfid auch das Arsenat eine stark hemmende Wrkg. Es wird jedoch wahrscheinlich gemacht, daß es sich hier nicht um Vergiftung der Desaminase, sondern um eine indirekte Wrkg. handelt: Arsenat hemmt die Phosphorsäureabspaltung, so daß überhaupt das Adenindesoxyribosid, aus welchem die Desaminase NH_2 freimachen kann, fehlt. — Für den Ablauf des intermediären Abbaues der Nucleoside ist es von Wichtigkeit, daß im Darm eine Desaminase vorhanden ist, welche selektiv das durch Phosphatasewrkg. entstandene Adeninnucleosid desaminiert, dagegen das Guaninnucleosid nicht angreift. Auf diese Weise wird verhindert, daß größere Mengen eines auf verschiedene Organe, besonders auf das Gefäßsystem wirkenden Adeninkomplexes in den Kreislauf gelangen. — *Adenindesoxyribosid*, $C_{10}H_{13}O_3N_5$, krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser in regelmäßigen, längsgestreift aussehenden Prismen; die Substanz geht bei 80° in den wasserfreien Zustand u. ist dann sehr hygroskop., sintert stark zwischen 125 u. 128°, schm. im Krystallwasser scharf bei 181°. Die reine Substanz ist nur noch in W. l. (1,1 g in 100 ccm W. von 20°; in h. W. ll.); $[\alpha]_D^{21} = -26°$. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **224**. 244 bis 251. 14/5. 1934.) HESSE.

W. Klein und **S. J. Thannhauser**, *Experimentelle Studien über den Nucleinstoffwechsel.* XXXIV. Mitt. *Ribodesoseadenylsäure aus Thymusnucleinsäure.* (XXXIII. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Aus dem in A. l. Teil der nach Vorschrift der XXXI. Mitt. erhaltenen wss. Lsg. der Rohnucleotide konnte Ribodesoseadenylsäure in Form des Brucinsalzes u. des Ca-Salzes gewonnen werden. Das leicht krystallisierende sekundäre Ca-Salz $C_{10}H_{14}N_5O_7PCa$ enthält 1 Mol. Krystallwasser. Die Substanz sintert bei 200°; mit steigender Temp. wird sie brauner u. verkohlt schließlich ohne vorher zu schmelzen. Bei 20° lösen sich 0,47 g, bei 0° 0,40 g in 100 ccm W.; $[\alpha]_D^{19} = -38°$. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **224**. 252—60. 14/5. 1934. Freiburg i. Br., Univ.) HESSE.

C. N. Ionescu und **A. Kizyk**, *Die Spezifität der β-Glucosidase und enzymatische Gleichgewichte.* Vff. besprechen ausführlich die von v. EULER u. JOSEPHSON (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **136** [1924]. 30) bei Synthese von β-Methylglucosid durch Emulsin erhaltenen Befunde. Die dabei auftretenden Anomalien (ansteigende Werte für die Gleichgewichtskonstante) werden erörtert, wobei Vff. zu dem Schluß gelangen, daß man das Massenwirkungsgesetz sehr gut für das Gleichgewicht β-Glucose + Alkohol ⇌ β-Glucosid + W. anwenden kann, jedoch unter der Bedingung, daß man die Spezifität des Enzyms u. die Verschiebung des Gleichgewichts β-Glucose ⇌

α-Glucose berücksichtigt. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 990—96. 6/6. 1934. Bukarest, Pharmazeut. Fakultät.) HESSE.

B. N. Sastri und **M. Sreenivasaya**, *Entdeckung von Enzymen durch „Fleck"-Proben.* Bei dieser Arbeitsweise (C. **1933**. I. 1957) werden Enzymlsg. u. Substrat in Tropfenform auf einen Filtrierpapierstreifen zusammengebracht u. nach 30 Min. (unter einer Glasglocke über W.) mit geeigneten Reagentien geprüft. Außer den früher bereits besprochenen Enzymwrkgg. werden jetzt noch Rkk. für Nachweis von *Amylase, Urease, Inulinase, Saccharase, Emulsin, Phenolase, Tyrosinase* beschrieben. (Mikrochemie **14** [N. F. 8]. 159—60. 1934. Bangalore, Indian Inst. of Science.) HESSE.

K. Myrbäck, *Zur Kenntnis der Co-Zymase.* I. *Molekulargewicht.* Das Mol.-Gew. der Co-Zymase muß nach den bisherigen Befunden mindestens 450, vielleicht sogar nicht weit von 500 betragen. Früher war angenommen worden, daß die Co-Zymase ein Mononucleotid vom Typus der Adenylsäure ist. Das Mol.-Gew. der Muskeladenylsäure beträgt 347. Vff. schließen hieraus bzgl. der chem. Natur der Co-Zymase Folgendes: Entweder hat Co-Zymase mit der in den Präparaten vorkommenden Adenylsäure nichts zu tun, wobei anzunehmen ist, daß der akt. Stoff nur den kleineren Teil der besten Präparate ausmacht, oder es muß angenommen werden, daß die Co-Zymase eine Verb. ist zwischen einem Mononucleotid (*t*-Adenylsäure) u. einem noch unbekannten zweiten Stoff. Nach später zu veröffentlichenden Befunden ist das letzte der Fall, wobei jetzt schon hervorgehoben wird, daß dieser zweite Stoff mit Pyrophosphat nichts zu tun hat, u. daß also Co-Zymase das erste Beispiel für eine neue Klasse von Verbb. sein dürfte. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **225**. 125—30. 8/6. 1934.) HESSE.

K. Myrbäck und **Henry Larsson**, *Zur Kenntnis der Co-Zymase.* II. *Isolierung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es wird über die Herst. u. die Eigg. von weitgehend gereinigten Präparaten von Co-Zymase berichtet. Die Präparate weisen ziemlich unabhängig vom Reinheitsgrad bei einem Gesamtstickstoffgeh. von rund 15% so viel Purin-N auf, als 80—85% des Gesamtstickstoffs entspricht. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **225**. 131—40. 8/6. 1934. Stockholm, Univ.) HESSE.

A. W. Blagowestschenski und **G. W. Jeremejew**, *Zur Kenntnis der Plasteine.* Während im allgemeinen die *Plasteine* als Prodd. der synthet. Wrkg. von *Pepsin* auf die mittels Pepsin erhaltenen Eiweißabbauprodd. angesehen werden, vertritt FOLLEY (C. **1932**. I. 3448) die Meinung, es könne die Abnahme der freien Aminogruppen, auch wenn sie mit einer gleichzeitigen äquivalenten Abnahme des Geh. an freien Carboxylen einhergeht (was früher als eindeutiger Beweis der Synthese von Peptidbildungen betrachtet wurde), auch durch die Annahme gedeutet werden, daß bei fortschreitender Aufspaltung der Proteosen u. Peptone gleichzeitig die Bldg. von cycl. Anhydriden erfolgt. Vff. kommen dagegen zu der Ansicht, daß die Plasteine zweifellos Prodd. einer synthet. Wrkg. der proteolyt. Fermente sind. Diese Ansicht stützt sich auf folgende experimentelle Befunde: Bei Einw. von Pepsin auf die Prodd. der pept. Verdauung von Casein, Eialbumin u. Globulin (aus entfetteten Sonnenblumenkernen mit 4%ig. NaCl-Lsg. extrahiert) bei $p_H = 4,6—4,8$ entstehen Prodd., die durch Trichloressigsäure fällbar sind u. einen verringerten Geh. an NH_2- u. COOH-Gruppen aufweisen. Bei Bldg. dieser Plasteine, die in den ersten 4—5 Stdn. der Einw. des Pepsins zum Abschluß kommt, erfolgt die Abnahme der freien Carboxyle u. Aminogruppen in äquivalenten Mengen. Die entstehenden Plasteine enthalten weniger N als die ursprünglichen Eiweißkörper. Die Verteilung des N auf die verschiedenen Fraktionen erscheint im wesentlichen gegenüber dem ursprünglichen Eiweiß unverändert; jedoch ist die Menge freier Aminogruppen sowohl in der Mono- wie in der Diaminosäurenfraktion der Plasteine höher als in den Ausgangsproteinen. Bei Einw. von Pepsin auf die Plasteine bei $p_H = 1,5$ erfolgt Hydrolyse unter Rückkehr zu dem ursprünglichen Geh. an freien Aminogruppen. (Biochem. Z. **270**. 66—73. 23/4. 1934. Moskau, A. BACH-Inst. d. Volkskommissariats f. Gesundheitswesen.) HESSE.

K. Linderstrøm-Lang, *Über den Antagonismus von Zink und Blausäure bei deren Einwirkung auf die Peptidasenaktivität.* Untersucht wurde der Einfluß von Zinkacetat, HCN u. deren Mischungen auf *Darmpeptidase* (Substrat: Alanylglycin). Die Wrkg. von Zn-Ionen macht sich in zwei Richtungen geltend: bei kleinen Konzz. (unterhalb etwa $3 \cdot 10^{-3}$-n.) ist eine wesentliche Aktivierung erkennbar, die maximal bei $0,8 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-4}$-n. liegt; bei höheren Konzz. wird die Peptidase gehemmt, u. zwar bei $16 \cdot 10^{-3}$-n. schon zu 90%. Vf. erklärt dies durch die Annahme, daß Zn-Ionen zwar im ganzen Konzentrationsbereich giftig sind, daß sie aber mit den Moll. eines gleichfalls giftigen, entweder in der Enzym- oder der Substratlsg. befindlichen Stoffes eine ungiftige Verb.

bilden; die Affinität zwischen Hemmungsstoff u. Zn-Ionen muß dann sehr groß, die Konz. des ersteren sehr klein sein, um das aufgefundene Aktivierungsmaximum erklärbar zu machen. — Bei Vergiftung durch HCN bekommt man in allen Fällen eine Hemmung, wobei nicht zu entscheiden ist, ob bei $p_H = 8,8$ die Giftwrkg. der freien Blausäure oder dem Cyanidion zuzuschreiben ist. — Bei gleichzeitigem Zusatz von Zinkacetat u. HCN kommt es zu verwickelteren Verhältnissen, die eingehend besprochen werden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **224**. 121—26. 2/5. 1934. Kopenhagen, CARLSBERG-Lab.) HESSE.

Kurt P. Jacobsohn und **Joao Tapadinhas**, *Über das Gleichgewicht im System der Fumarase.* (Vgl. C. **1933**. I. 70.) Das Gleichgewicht der Substrate im System der *Fumarase* wird durch Ggw. von *Glycerin* (I) zugunsten der *Fumarsäure* verschoben; die Konz. des *Malats* verminderte sich um so mehr, je größer der relative I-Geh. der Versuchslsg. war. Bei Verwendung von *Leberfumarase* u. bei 37° war in Ggw. von 20% (Volumen) I der Gleichgewichtsquotient $K = 0,32$, bei 40% I $K = 0,43$ u. bei 60% I $K = 0,54$, während ohne I die Konstante der tier. Fumarase $K_{37} = 0,25$ ist. Ggw. von *Äthylenglykol* (II) beeinflußt den Gleichgewichtsquotienten noch stärker. In Ggw. von 20% II war $K_{37} = 0,39$, von 40% II $K_{37} = 0,61$. — Auch unter den neuen Versuchsbedingungen ist das veränderte Gleichgewicht unabhängig von der Enzym- u. Substratkonz. — Vff. führen die Verschiebung des Gleichgewichts auf Verminderung der Wassermenge infolge teilweiser Substitution durch die Alkohole, sowie darauf zurück, daß durch Ggw. der hygroskop. Alkohole dem reagierenden System beträchtliche Mengen W. entzogen werden. (Biochem. Z. **269**. 225—30. 31/3. 1934. Lissabon, Inst. Rocha Cabral.) KOBEL.

Ernst Maschmann und **Erica Helmert**, *Über die Aktivierung des Papains durch Vitamin C (Ascorbinsäure) oder Vitamin-C-Eisen.* III. Im Anschluß an die früheren Beobachtungen (C. **1934**. II. 451) über die Aktivierung der Spaltung von Gelatine mittels Papain durch Vitamin *C* + Eisen wird der Einfluß dieser Zusätze an der Spaltung von Pepton untersucht. *Pepton-Witte* wird von Papain prakt. kaum angegriffen. Erst Zusatz von Vitamin C, besser noch von Vitamin C + Eisen ermöglichen es dem Papain, das Substrat weitgehend abzubauen. Bemerkenswert ist, daß hier schon die Ascorbinsäure allein zur „Aktivierung" genügt. Diese Erhöhung der Aktivität setzt verhältnismäßig spät ein; erst durch Zusatz von Eisen wird die „Inkubationszeit" stark abgekürzt. Eine Vorbehandlung des Papains mit Ascorbinsäure + Eisen ist ohne Einfluß auf die Spaltungsgeschwindigkeit. — *Gelatinepepton* wird von Papain merklich hydrolysiert. Zusatz von Vitamin C hemmt, Zusatz von Vitamin C + Eisen fördert stark. Eine mehrstd. Vorbehandlung des Enzympräparats mit Vitamin C + Eisen befähigt das Enzym zur raschen Spaltung des Gelatinepeptons. Diese Befunde stehen im Einklang mit den Befunden an Gelatine. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **224**. 56—60. 24/4. 1934. Frankfurt a. M., GEORG SPEYER-Haus.) HESSE.

Mitsunori Wada, *Über die Bildung von Harnstoff aus Ureidosäuren, Hydantoinen und Eiweißkörpern durch Einwirkung von Enzymen (Reduktasen) in neutraler Lösung.* (Vgl. C. **1934**. I. 3348.) Vf. hat beobachtet, daß Milch, Blut, Pankreas u. Leber ein Enzym enthalten, welches die Fähigkeit besitzt, aus Ureidosäuren, Hydantoinen u. Eiweißkörpern Harnstoff abzuspalten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die genannten Körperfll. ursprünglich kleine Mengen Harnstoff enthalten, welche jedoch beim Sterilisieren nicht zunehmen. Vf. nimmt an, daß das Enzym eine Reduktase ist. — Beispiel: 1. 1850 ccm frische Milch im Vakuum verdampft, mit CH_3OH extrahiert, Lsg. wieder verdampft, mit PAc., dann Ä. extrahiert. Die Ä.-Lsg. lieferte 0,85 g Harnstoff. — 2. 0,0512 g Citrullin in 25 ccm Milch gel., mit 0,1-n. KOH gegen Phenolrot neutralisiert, 1 Stde. auf 65° erwärmt, nach Erkalten 1 ccm 10%ig. Ureaselsg. zugegeben, mit fl. Paraffin überschichtet, nach 30 Min. gebildetes NH_3 mit 0,1-n. H_2SO_4 titriert; verbraucht 4,2 ccm. Ein gleicher Vers. ohne Citrullin verbrauchte 2,7 ccm. Die aus Citrullin gebildete NH_3-Menge entspricht somit 23,86% der berechneten. — Weitere Verss. im Original tabellar. zusammengestellt. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **10**. 11—14. Jan./März 1934. Tokyo, Univ. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

H. J. Sears und **Neil Black**, *Baktericide Eigenschaften ultraviolett bestrahlten Paraffins (petrolatum).* Nach 2—24-std. Ultraviolettbestrahlung nimmt fl. Paraffin baktericide Eigg. für einige, besonders grampositive, z. T. auch säurefeste Mikroorganismen an, die dem nicht bestrahlten Prod. fehlen. Die Wrkg. ist abhängig von sehr innigem

Kontakt u. relativ geringfügig. Sie ist auf die Bldg. eines Oxydationsprod. zurückzuführen, das aber nicht extrahierbar ist. (J. Bacteriol. **27**. 453—63. Mai 1934. Portland, Univ.) SCHNITZER.

Maurice L. Cohn, *Die Wirkung einiger neuempfohlener Desinfektionsmittel auf Tuberkelbacillen.* Einige neuere Desinfektionsmittel, darunter die Hg-Verbb. *Merthiolat, Metaphen, Mercurochrom,* ferner *Hexyl-* u. *Heptylresorcin* wurden im Entwicklungshemmungsvers. u. im Desinfektionsvers. gegenüber Tuberkelbacillen geprüft. Merthiolat (Äthylmercurithiosalicylsaures Na) wirkte stark entwicklungshemmend, abtötend dagegen nur bei kleinen Bacillenmengen. Bei den Alkylresorcinen war umgekehrt die abtötende Wrkg. besser, kam aber in Ggw. von Blut nicht zum Ausdruck. Unter diesen Bedingungen waren aber wieder Merthiolat u. Metaphen 1 : 1000 bei 2-std. Einw. wirksam. (J. Bacteriol. **27**. 517—26. Mai 1934. Denver, Jew. Hosp.) SCHNITZ.

M. A. Collins und **B. W. Hammer**, *Nachweis der Wirkung von Bakterien auf einfache Triglyceride und Naturfette durch Nilblausulfat.* Lipolyt. Bakterien wurden auf Agarnährböden gezüchtet, in denen *Tripropionin, Tributyrin, Tricaproin, Tricaprylin, Triolein* bzw. *Tricaprin, Trilaurin, Trimyristin, Tripalmitin* u. *Tristearin* bzw. Rindertalg, Butterfett oder pflanzliche Öle verteilt waren. Als Indicator enthielt der Nährboden *Nilblausulfat.* In Ggw. der ersten 6 Verbb., sowie der meisten Naturfette ist der Nährboden leuchtend rot, während in Ggw. gesätt. oder ungesätt. Fettsäuren der Nährboden mehr oder minder stark blau gefärbt ist. Die Abbautätigkeit der Bakterien ließ sich z. T. durch Farbumschlag, z. T. durch Veränderung der emulgierten Fettröpfchen nachweisen. Im allgemeinen begünstigte alkal. Rk. das Wachstum. Tripropionin wurde besonders leicht hydrolysiert, die Hydrolyse der Triglyceride gesätt. Fettsäuren nahm mit steigendem Mol.-Gew. ab. Triolein wurde leicht hydrolysiert. (J. Bacteriol. **27**. 473—85. Mai 1934. Ames [Iowa], State coll.) SCHNITZER.

M. Isabolinski, I. Lewzow und **W. Batanow**, *Diphtherieanatoxingewinnung mit Hilfe von wässerigen Lösungen von Schwefel- und Salzsäureverbindungen.* Behandelt man Diphtherietoxin mit SO_2 (3—0,5%) oder mit in NaCl-Lsg. verd. HCl gleicher Konz. bei 40°, so erhält man bereits nach 15 Tagen u. sicher nach 30 Tagen ein völlig entgiftetes Anatoxin, das noch Bindungsfähigkeit für Antitoxin hat u. eine p_H von 7,8—8,2 besitzt. Meerschweinchen lassen sich mit diesem Anatoxin immunisieren u. liefern ein gut wirksames Immunserum. (Z. Immunitätsforschg. exp. Therap. **82**. 16—25. 15/3. 1934. Smolensk, Bakt. Inst.) SCHNITZER.

Erwin Chargaff, *Untersuchung der Carotinoidpigmente einiger Bakterien.* (Ann. Inst. Pasteur **52**. 415—23. April 1934. Paris, Inst. Pasteur, Lab. de recherches de la Tuberculose u. Berlin, Univ., Hygien. Inst. — C. **1934**. I. 1662.) KOBEL.

N. Stendal, *Über die Gegenwart eines Glykols im Wachs des Tuberkelbacillus.* Vf. hat aus dem *Wachs* des *Tuberkelbacillus* ein *Glykol* von der Zus. $C_{26}H_{54}O_2$ isoliert, das er als *Phtyoglykol* (I) bezeichnet. Nadeln von F. 73°. $[\alpha]_D$ in Chlf. = —4,22°. I enthält 2 OH-Gruppen, ist l. in abs. Ä., absorbiert kein Br u. liefert mit Acetylchlorid in Ggw. von Pyridin ein *Diacetat* von F. 34°. — Zur Darst. von I wurden 28,5 g Wachs mit 100 ccm 6%ig. alkoh. HCl in Ggw. von 200 ccm Bzl. 8 Stdn. gekocht; von einer ausgeschiedenen klebrigen Substanz wurde abfiltriert, die Lsg. im Vakuum konz., der Rückstand 5-mal mit je 20 ccm W. gewaschen, dann getrocknet. Die so erhaltenen 23 g Äthylester wurden mit 100 ccm 4-n. alkoh. KOH in Ggw. von 100 ccm Bzl. 6 Stdn. gekocht. Nach Zusatz von 300 ccm abs. A. u. Abkühlen Ausscheidung von 10,6 g swl. Seifen. Einleitung von CO_2 in das Filtrat, Abtrennung des $KHCO_3$, das 2-mal mit 100 ccm sd. abs. A. gewaschen wurde. Zugabe dieses A. zu dem Filtrat bewirkte nochmalige Ausscheidung von 6,5 g K-Seife. Nach Zusatz von 8 g krystallisiertem $MgCl_2$ in alkoh. Lsg. Bldg. eines Nd. von Mg-Seife. Behandeln des eingeengten Filtrates mit W. auf dem W.-Bad bewirkte vollständige Umwandlung der K-Seifen in acetonunl. Mg-Seifen. Nach dem Abkühlen wurde die wss. Fraktion entfernt, der teigige Rückstand mit W. gewaschen u. mit Aceton ausgekocht. Aus der Acetonlsg. wurden nach Klärung mit akt. Kohle u. Abkühlen 1,15 g glänzender Nadeln von F. 68—69° erhalten, die nach wiederholter Umkrystallisation aus Aceton, A.-Aceton u. wieder Aceton 0,6 g reines I lieferten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1549—50. 23/4. 1934.) KOBEL.

Helen Plummer, *Spaltung von Sorbit und Trehalose durch hämolytische Streptokokken verschiedener Herkunft.* Streptokokken des Menschen (328 Stämme) spalten niemals Sorbit, dagegen regelmäßig Trehalose. 49 von diesen Stämmen hydrolysierten Hippursäure u. standen dadurch den Rinderstreptokokken nahe. Streptokokken tier. Herkunft (Pferd, Rind, Kaninchen, Meerschweinchen) waren in der Hälfte

der Fälle imstande, Sorbit zu spalten. (J. Bacteriol. **27**. 465—71. Mai 1934. Toronto, Univ.) SCHNITZER.

Philip R. Edwards und **Robert Broh-Kahn**, *Hydrolyse von hippursaurem Na durch hämolytische Streptokokken.* Die Angabe von KLIMMER u. HAUPT (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I. **101** [1926]. 126), daß *sorbit*-spaltende Streptokokken tier. Ursprungs Natriumhippurat hydrolysieren, wurde bei 35 Stämmen nicht bestätigt. In einem Nachtrag wird mitgeteilt, daß mit Streptokokkenstämmen aus Leipzig doch eine Bestätigung gelang; jedoch gehörten diese Stämme mehr zum Typ der stark säuernden Streptokokken. (J. Bacteriol. **27**. 535—37. Mai 1934. Lexington, Univ. of Kentucky.) SCHNITZER.

L. S. Stuart und **T. L. Swenson**, *Einige neue Beobachtungen über die Morphologie und Physiologie an salztoleranten Bakterien.* Vff. untersuchten eine Reihe von Bakterien, die aus gebrauchten Salzlaken u. Konservierungssalzen, sowie von gesalzenen Häuten gewonnen waren, u. glaubten dieselben zu den Myxobakteriaceen zuteilen zu müssen, da sie eine typ. Bewegung der Zellen mit den jungen Kolonien auf Dextroseagar u. Bldg. von serpentinartigen Cysten auf Kartoffeln aufwiesen. Andererseits erlaubte die erhebliche Morphologie während des 24-std. Wachsens auf Dextroseagar u. die Bldg. von Endosporen durch die Zellen selbst die Zuteilung zu den Bacillaceen unter die Eubakterien. Die verschiedenen Kulturen wuchsen noch auf mit 25% NaCl versetztem Agar. Ihr Aussehen war aber ganz verschieden von den Zellen derselben Kulturen, die auf mit 1% NaCl versetztem Agar gewachsen waren. Im allgemeinen trat eine erhebliche Abnahme der Zellgröße bei den mit 25% NaCl versetzten Kulturen ein. Jedoch waren die Veränderungen bei den einzelnen Kulturen außerordentlich verschieden. Von den Kulturen, die auf beiden Agar (mit 1% oder mit 25% NaCl versetzt) schnelle Gelatineverflüssigung zeigten, wurden die proteolyt. Enzyme extrahiert u. ihre Fähigkeit, Gelatine zu hydrolysieren oder zu verändern, geprüft. Im alkal. Medium waren diese Enzyme in der Lage, Gelatine zu hydrolysieren, welches durch einen Anstieg der freien COOH-Gruppen nachgewiesen wurde. Bei $p_H = 6,8$ u. niedriger ergaben nur die aus dem mit 1% NaCl versetzten Agar gewonnenen Enzyme Hydrolysierung der Gelatine. Jedoch war die Viscosität der Gelatine, die mit den aus 25% NaCl-Agar gewonnenen Enzymen behandelt war, merklich gesunken. Obgleich keine chem. Einw. auf die Gelatine, die mit den aus 25% NaCl-Agar gewonnenen Bakterienenzymen bei $p_H = 6,5$ behandelt war, an Hand des VAN SLYKE-N oder der COOH-Werte festzustellen war, bestanden Unterschiede in der anschließenden alkal. Hydrolyse u. Trypsinverdauung dieser Gelatine gegenüber unbehandelter. Dies beweist, daß durch die Enzymbehandlung eine eindeutige chem. Veränderung der Gelatine eingetreten war. (J. Amer. Leather Chemists Ass. **29**. 142—58. April 1934.) MECKE.

A. Heiduschka und **G. Schäfer**, *Zur Kenntnis des Glykogens in der Hefe.* Zur Ermittlung des *Hefenglykogens* (I) erwies sich die Methode von WARKANY als geeignet, da nach ihr der *Hefengummi* (II) nicht mitbestimmt wird; II wurde nach SALKOWSKI bestimmt. Verfolgung des I- u. II-Geh. der Hefe ergab, daß die I-Abnahme beim Lagern nicht kontinuierlich vor sich geht, sondern daß während kurzer Zeit der I-Geh. rasch abnimmt, dann aber die Abnahme nachläßt, um sich nach etwa 10—12 Tagen auf einen ziemlich konstanten Wert einzustellen. Der Geh. an II steigt in demselben Maße an. Vff. sehen darin einen Beweis dafür, daß es sich bei der I-Abnahme um Veratmung handelt, nicht aber um Umwandlung von I in II. — Bei mittlerer Temp. geht die Veratmung sehr rasch vor sich, bei Tempp. unter 5° bedeutend langsamer. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **272**. 137—42. März 1934. Dresden, Techn. Hochschule, Labor. f. Lebensmittel- u. Gärungschemie.) KOBEL.

Reitaro Murakami, *Der Einfluß von monochromatischem Licht auf die Wirkung der Invertase in getrockneten Hefen.* Unterss. des Einflusses von monochromat. Licht auf die Invertase von Saccharomyces cerevisiae u. Sacch. elipsoideus ergaben, daß die Wrkg. der Hefeninvertase stärker ist in Licht von längerer Wellenlänge (rot-gelb) als in kurzwelligem Licht (grün-violett). Im Dunkeln war die Wrkg. meist bedeutend geringer. (Bull. Utsunomiya agric. Coll. Nr. **5**. 29—36. 1934 [nach engl. Auszug ref.].) KOBEL.

Yvonne Khouvine, *Synthese von Cellulose aus Polyalkoholen mit 3, 4, 5, 6 und 7 C-Atomen durch Acetobacter xylinum.* (Vgl. C. **1933**. II. 1536.) Unter den in der vorhergehenden Mitt. (l. c.) beschriebenen Bedingungen wurde die Einw. von *Acetobacter xylinum* auf *Glycerin* (I), *Erythrit* (II), *Arabit* (III), *Mannit* (IV), *Sorbit* (V),

Dulcit (VI) u. *α-Glucoheptit* (VII) untersucht. In Verss. mit I waren bei Aufarbeitung noch 13% O_2, bei IV 5,65%, in allen anderen Fällen über 15% O_2 vorhanden. Bei Best. der Endprodd. wurde der eingesetzte C prakt. vollständig wiedergefunden. VII verschwand während der Versuchsdauer von 11—45 Tagen vollständig, IV u. V wurden fast ganz verbraucht, von I wurden jedoch nur 60%, von II 50% u. von III u. VI nur 20% verarbeitet. Am meisten CO_2 wurde erzeugt aus IV, etwa $^1/_4$ davon aus V, VI u. VII, weniger aus I u. III, noch weniger aus II. Am meisten *Cellulose* wurde gebildet aus IV, weniger aus I, III, V u. VII, wesentlich weniger aus II u. VI. Die Ausbeute an *Ketose* ist am größten aus VII u. entspricht da dem ganzen verwendeten Alkohol. Es ist möglich, daß Acetobacter xylinum nicht nur *Glucoheptulose* aus VII bildet, sondern einen Teil von VII spaltet u. stärker reduzierende Zucker von niedrigerem Mol.-Gew. liefert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 1544—46. 23/4. 1934.) KOBEL.

Siegwart Hermann und **Paul Neuschul**, *Zur Biochemie der Essigbakterien. Über einen charakteristischen Unterschied des Bact. gluconicum (Hermann) gegenüber anderen Essigbakterien bei der Einwirkung auf Galaktose.* In Bestätigung früherer Befunde wurde erneut festgestellt, daß die folgenden Essigbakterien: Bact. acetosum (HENNEBERG u. Inst. für Gärungsgewerbe), Bact. rancens, Bact. ascendens, Bact. xylinoides, Bact. xylinum, Bact. Pasteurianum, Bact. aceti (HANSEN) u. Bact. gluconicum (I) *Galaktose* zu *Galaktonsäure* oxydieren. Die Schnelligkeit der Oxydation ist bei den einzelnen Stämmen verschieden. Mit Ausnahme von I zeigten die untersuchten Mikroorganismen keinen wesentlichen Unterschied in ihren Aciditäts-Zeitkurven, gleichgültig, ob die für die Impfung verwendeten Bakterien aus Würzeagarröhrchen bzw. aus Kulturen in Traubenzucker-Hefewasserlsgg. oder aus Passagen in Galaktosenährlsgg. entnommen wurden. Nur bei I konnte bei Passagen in Galaktoselsgg. gleicher Zus. ein ganz bedeutender Anstieg der Acidität im Verlauf dieser Weiterimpfungen, insbesondere innerhalb der ersten Gärwoche nachgewiesen werden. So betrug z. B. die Säuremenge nach der ersten Woche bei der ersten Passage 1,0% Galaktonsäure, dagegen bei der zwölften Passage nach der gleichen Gärdauer u. unter den gleichen äußeren Bedingungen 4,2%. Dieser Wert entspricht einem Umsatz von 77,7% des zugesetzten Zuckers. Der Anstieg der Aciditäten in den fortlaufenden Passagen nach gleicher Gärdauer verlief bei I vollkommen stetig, ungefähr im Sinne einer parabol. Funktion. (Biochem. Z. **270**. 6—14. 23/4. 1934. Prag, Bakteriolog. Forschungsinst. Dr. S. HERMANN.) KOBEL.

E_5. Tierphysiologie.

Mitizane Seo, *Untersuchungen über die Speichelsekretion der entnervten Submaxillaris.* Nach der Entnervung der Submaxillaris sezerniert diese Drüse nur noch ganz schwach; etwas stärker beim Füttern, auf Reflex- u. psychische Reize. Es ist also nicht die von anderen Autoren angenommene paralyt. Sekretion vorhanden. (Tohoku J. exp. Med. **22**. 563—608. 31/1. 1934. Sendai, Tohoku Univ., Physiol. Lab. [Orig.: engl.].) WADEHN.

P. W. Botschkarew, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Physiologie des weiblichen Geschlechtsapparates bei Affen.* Durchschnittlich dauert bei weiblichen Pavianen der Geschlechtszyklus 33 Tage. Die Verss., die Schwangerschaft nach ZONDEK-ASCHHEIM zu diagnostizieren, verliefen negativ. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk] **33**. 263—69. 1933. Ssuchum, Inst. f. experimentelle Med.) KLEVER.

Bernhard Zondek, *Zur hormonalen Regulierung der Ovarialfunktion.* Die Vorstellung von dem Primat des Eies besteht nicht zu Recht. Auch der vom Ei befreite Follikel reift unter Einw. des Prolans heran, es kommt auch in diesem Falle zur Bldg. des Corpus luteum. — Es sprechen verschiedene Gründe gegen die Existenz eines Sexualzentrums, wie es HOHLWEG u. JUNKMANN nach ihren Rattenverss. annehmen. (Wien. med. Wschr. **84**. 599—601. 26/5. 1934. Stockholm, Univ., Biochem. Inst.) WAD.

Isidore Schrire und **Harry Zwarenstein**, *Der Einfluß der Keimdrüsen auf den Proteinstoffwechsel.* IIIa. *Die Wirkung der Injektion von Prähypophysenextrakten auf die Kreatininausscheidung bei normalen und kastrierten Tieren.* III b. *Die Toleranz normaler und kastrierter Tiere für injiziertes Kreatin.* (II. vgl. C. **1933**. II. 733 u. **1934**. II. 460.) Injektion von Prähypophysenextrakten führt bei n. Kaninchen zu einer verstärkten Kreatininausscheidung im Harn; die hohe Kreatininausscheidung kastrierter Tiere wird durch diese Injektionen nicht beeinflußt. Nach Injektion von Kreatin wird von kastrierten Kaninchen ein höherer Prozentsatz Kreatin im Harn ausgeschieden als von n. Tieren. Die Toleranz n. Tiere für Kreatin ist also höher als bei kastrierten.

— Zwischen der Prähypophyse u. dem Kreatinstoffwechsel scheint ein direkter Zusammenhang zu bestehen. (Biochemical J. **27**. 1337—41. 1933. Cape Town, Univ., Dep. of Physiol.) WADEHN.

Frederick Prime und **Cushman D. Haagensen**, *Die Wirkung von Hodenextrakten auf Neoplasmabildungen bei Tieren.* Extrakte aus Kaninchenhoden (Verreibungen der Hoden mit LOCKE-Lsg.) hatten auf das Wachstum von Carcinom u. Sarkom bei Ratten keinen Einfluß. (Amer. J. Cancer **20**. 630—35. März 1934. Columbia Univ., Inst. for Cancer Res.) WADEHN.

Friedrich Weiss, *Beitrag zur Therapie mit reinem, hochdosiertem Ovarialhormon.* Es werden günstige Erfolge bei Amenorrhöe nach Verabfolgung hoher Dosen *Glandubolin* (RICHTER) berichtet. Es wurden 100 000—200 000 ME innerhalb von 1 bis 2 Monaten verabfolgt. (Wien. med. Wschr. **84**. 529. 5/5. 1934.) WADEHN.

Harold Burrows und **N. M. Kennaway**, *Über einige Wirkungen von Östrin nach Applikation auf die Haut von Mäusen.* Beschreibung der histolog. Veränderungen, die nach Einpinselung der Haut mit Oestrin (in Bzl. gel.) in Uterus u. Prostata auftreten. (Amer. J. Cancer **20**. 48—57. Jan. 1934. London, Cancer Hosp.) KREBS.

F. G. Dietel, *Untersuchungen über das Melanophorenhormon. IV. Isolierung von Melanophorenhormon.* (III. vgl. C. **1933**. II. 2547.) Das Melanophorenhormon ist recht beständig gegen Barytlauge, durch welche Oxytocin u. Vasopressin rasch zerstört werden. — Zur Gewinnung hochgereinigter Präparate des Melanophorenhormons wird Acetontrockenpulver des Hinterlappens bei Raumtemp. mit der 50 fachen Menge gesättigter Barytlauge extrahiert. Ungel. abschleudern, Lsg. mit 2%ig. H_2SO_4 neutralisieren, nach 2 Stdn. $BaSO_4$ abfiltrieren. Filtrat auf ein Viertel der zur Extraktion verwendeten Flüssigkeitsmenge einkochen, Lsg. ist dabei stets neutral zu halten. Nach Abschleudern eines Nd. wird die Lsg. mit der fünffachen Menge Aceton versetzt; es bildet sich eine Trübung, die das Hormon enthält u. die nach 24 std. Stehen abzentrifugiert u. getrocknet wird. Rückstand in W. aufnehmen u. auf W.-Bad zur Trockne bringen. Rückstand dreimal mit absol. A. auskochen, filtrierte Auszüge einengen. Der amorphe Rückstand ist l. in W., die entstehende Lsg. gibt mit Trichloressigsäure u. Sulfosalicylsäure keine Rk., Rk. nach PAULY ist negativ. — Als Ausgangsmaterial ist Trockenpulver der Gesamthypophyse ebenfalls brauchbar; es sind dann auf 1 g Pulver 30 ccm Barytlauge zu verwenden. — Im Vorderlappen scheinen hemmende oder sensibilisierende Stoffe vorhanden zu sein; jedenfalls ergab die Testierung an Frosch u. Elritze mit aus der Prähypophyse gewonnenen Präparaten sehr große Differenzen, die auf die Ggw. derartiger Stoffe zurückzuführen sind. — 0,2 γ des am besten gereinigten Präparats enthielt 1 Elritzeneinheit u. 0,000 3 γ eine Froscheinheit. (Klin. Wschr. **13**. 796—97. 2/6. 1934. Heidelberg, Univ., Frauenklin.) WADEHN.

H. Fuchs, *Gefahren und Schädigungen bei der medikamentösen Geburtslenkung mit Hypophysenextrakten.* (Fortschr. d. Therap. **10**. 219—23. April 1934. Danzig.) WAD.

Paul Gömöri und **Emerich Csomay**, *Über die Wirkung der isolierten Hypophysenhinterlappenauszüge (Tonephin und Orasthin) auf den Glykogengehalt der Leber.* Subcutan injiziertes *Tonephin* erniedrigt den Leberglykogengeh. weißer Ratten um 74, *Orasthin* um 64%. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **175**. 17—22. 21/3. 1934. Budapest, I. Med. Klin. PÁZMÁNY-PÉTER-Univ.) MAHN.

A. Sturm, *Beiträge zur Kenntnis des Jodstoffwechsels.* 7. Mitt. *Einfluß des Zwischenhirns bzw. der Hypophyse auf den Jodstoffwechsel.* (VI. vgl. C. **1933**. I. 3464.) Durch entsprechende operative Eingriffe u. Beobachtung des Jodstoffwechsels der Vers.-Tiere in längerer Vor- u. Nachoperationsperiode wurde festgestellt, daß der Ausfall der Funktion des *Tuber cinereums* bzw. der tiefen *Hypothalamus*region, des *Infundibulums* u. des Hypophysenhinterlappens keine Änderung der Jodstoffwechselgrößen bewirkt u. den genannten Gehirnstellen daher nicht die Bedeutung einer zentralen Regulationsstelle des Jodstoffwechsels zukommt. Bei Zerstörung oder Entfernung des Hypophysenvorderlappens folgt eine einwöchige Hyperjodämie u. Hyperjodurie, worauf eine langsam fortschreitende hypojodäm. Phase folgt. Letztere wird erklärt durch Bremsung der Tätigkeit der Schilddrüse infolge Fehlen der thyreotropen Hypophysenwrkg. Ein Schema für die hormonale Korrelation Zwischenhirn-Hypophyse-Schilddrüse wird diskutiert. (Z. ges. exp. Med. **93**. 490—501. 13/4. 1934. Jena, Med. Univ.-Klinik.) SCHWAIBOLD.

W. Bickenbach und **H. Rupp**, *Die Beeinflussung der antidiuretischen und chlorausschüttenden Wirkung des Hypophysenhinterlappenhormons durch das Blutserum gravider und nichtgravider Frauen. (Beitrag zur Frage der Hypophysenhinterlappen-*

theorie der Schwangerschaftstoxikosen.) Wird Hypophysin mit Serum gravider oder nichtgravider Frauen vermischt, so wird in der Mehrzahl der Fälle, aber nicht regelmäßig die antidiuret. u. chlorausschüttende Wrkg. des Hinterlappenhormons abgeschwächt oder sogar unterdrückt; bei Gravidenserum ist diese Erscheinung etwas mehr ausgeprägt als bei Serum nichtgravider Frauen. Dieselbe Fähigkeit besitzt auch das Präeklampsieserum. (Arch. Gynäkol. **155**. 572—84. 1934. Göttingen, Bonn.) WAD.

Yusuke Suzuki, *Experimentelle Untersuchung über die Steigerung des Blutdrucks durch Adrenalin und ihren Mechanismus.* Bei Katzen, die 6 mg Ergotamintartrat erhalten hatten, blieb die blutdrucksteigernde Wrkg. nach intravenöser Injektion von 10 mg Adrenalin aus. — Nach Adrenalin erfolgt bei der japan. Kröte Kontraktion der Blutgefäße in Hinterschenkel, Leber u. Niere, die Blutgefäße der Eingeweide werden wenig kontrahiert oder es kommt zur Dilatation. Ebenso werden die Herzgefäße beim Kaninchen erweitert. Die Herztätigkeit wurde bei Frosch u. Kaninchen gehemmt. Die Wrkg. des Adrenalins auf den Blutdruck scheint eher peripheren als zentralen Ursprungs zu sein. (Sei-i-kwai med. J. **52**. Nr. 9. 9—10. Sept. 1933. Tokio, Jikeikwai Med. Coll., Pharmacol. Dep. [nach engl. Ausz. ref.].) WADEHN.

F. Silberstein, F. Gottdenker und **E. Hohenberg**, *Über die Einwirkung thyreotropen Hormons auf den Acetonkörperspiegel im Blute.* Die Injektion von thyreotropem Hormon hat bei Katzen eine deutliche Einw. auf den Acetonkörperspiegel des Blutes. Nach Injektion von 1000 Einheiten kommt es zu einer mehrere Stdn. anhaltenden Steigerung der Acetonkörper. Die Injektion von 500 Einheiten bewirkt eine Steigerung, die von einer Senkung unter die Norm gefolgt ist. — Der Acetongeh. des Blutes nach Verabfolgung von Öl wird durch thyreotropes Hormon ebenfalls — wenn auch nicht in gleichförmiger Weise — beeinflußt. (Klin. Wschr. **13**. 595—96. 21/4. 1934. Wien, Univ., Inst. f. allgem. u. exp. Pathol., S. Canning Child-Spital u. Forschungsinst.) WADEHN.

W. I. Lodyshenskaja, *Der Einfluß der Thymus- und Schilddrüse auf die Regeneration von Triton während des Winters.* (Vgl. C. **1933**. II. 3872.) Die Regenerationsfähigkeit von Tritons cristatus ist während der Winterzeit stark herabgesetzt. Bei Fütterung mit *Thymocrin* tritt nun eine geringe Erhöhung des Prozentsatzes der sich regenerierenden Tiere ein, während mit Thyreoidin eine beträchtliche Wrkg. beobachtet wurde. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R. Sser. A.] **1933**. 151—53.) KLEVER.

J. R. M. Innes, *Beitrag zur Wirkung des Cyanids auf die Schilddrüsen der Ratte.* Es gelang bei Ratten nicht, durch Injektion von Methylcyanid kropfige Entartung der Schilddrüse zu erzeugen. Diese Resistenz der Ratten erklärt sich vielleicht in dem hohen Vorrat an Vitamin C, über den diese Tierart verfügt. Vitamin C ist ein Kropfantagonist. (Endokrinologie **14**. 12—21. April 1934. Freiburg i. Br., Univ. Pathol. Inst.) WADEHN.

T. C. Sherwood, L. A. Toth und **Katherine Carr**, *Die Wirkung des Lebertrans auf den Grundstoffwechsel und auf die Schilddrüse.* Bei Ratten, die 1—5 ccm Lebertran pro kg Körpergewicht u. Tag zugelegt erhalten hatten, waren die Schilddrüsen kolloidarm geworden; die Acini enthielten sehr wenig oder gar kein Kolloid mehr. Eine Veränderung im Grundumsatz wurde nicht beobachtet. Mit Viosterol oder mit Lebertran, der von Vitamin A befreit worden war, gefütterte Tiere wiesen diese Veränderungen an den Schilddrüsen nicht auf. (Endocrinology **18**. 254—55. März/April 1934. Lexington, Kentucky, Univ., Dep. of Anat. and Physiol.) WADEHN.

E. Sapego und **G. Ceruti**, *Wirkung des Insulins auf die Körpertemperatur und die Hauttemperatur des Kaninchens.* (Arch. ital. Biol. **89** [N. S. 29]. 34—44. 1933. — C. **1933**. I. 3095.) WADEHN.

Kurt Wachholder, *Zur Frage der blutzuckersenkenden Wirkung des Insulins nach Vagotomie bzw. nach Atropin.* Im Gegensatz zu den Befunden von BOLDYREFF u. STEWART (vgl. C. **1933**. I. 2268) hebt doppelseitige Vagotomie (Kaninchen) die blutdrucksenkende Wrkg. des *Insulins* nicht auf. Nach Überwindung des Narkoseeinflusses wirkt Insulin hierbei sogar stärker als im n. Falle. Ebenso hebt auch Atropin die Insulinwrkg. nicht auf, sondern verstärkt sie eher. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **175**. 62—66. 21/3. 1934. Rostock, Physiolog. Inst. Univ.) MAHN.

L. Asher und **E. Landolt**, *Die wachstumregulierende Funktion der Thymus* Die Entfernung der Thymus hat bei Ratten, die auf einer an Vitamin knappen Kost gehalten wurden, eine erhebliche Wachstumshemmung zur Folge. Die Entw. der Genitalorgane war noch stärker betroffen als die des Gesamtkörpers. — Diese durch die Thymus-

exstirpation erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen überein, die mit dem wachstumsfördernden Thymusextrakt Thymoscrescin gemacht wurden, u. sichern die Vorstellung von der wachstumskoagulierenden Funktion der Thymus. (Klin. Wschr. **13**. 632—33. 28/4. 1934. Bern, Univ., Physiol. Inst. [Hallerianum].) WADEHN.

Raymond D. Cool, Clarence James Gamble und **Isaac Starr jr.**, *Die Löslichkeit von Äthyljodid im menschlichen Blut und seine Beziehung zur Erythrocytenzählung.* Best. des Verteilungskoeff. zwischen Luft u. menschlichem Blut u. statist. Erfassung der Beziehungen zwischen Zahl der roten Blutkörperchen oder Menge des Hämoglobins zum Verteilungskoeff. Die Koeffizienten lagen bei 15 gesunden Individuen zwischen 5,9 u. 7,4, im Durchschnitt bei 6,7 mit einer mittleren Abweichung von $\pm$0,27. (J. biol. Chemistry **105**. 97—105. April 1934. Philadelphia, Univ. of Pennsylv., Labor. of Pharmac.) OPPENHEIMER.

Fumio Murata, *Über den Gehalt an Cholesterin und reduziertem Glutathion im Blut von mit Typhusbacillen immunisierten Kaninchen.* Der Geh. an Cholesterin u. reduziertem Glutathion im Blut n. Kaninchen beträgt 78 mg-% bzw. 0,0221% u. 2 Monate nach der Milzexstirpation 80,8 mg-% bzw. 0,0225%. Bei Immunisierung der Tiere mit Typhusbacillen zeigt sich schwache Abnahme in beiden Fällen. (Sei-i-kwai med. J. **52**. Nr. 11. 4—5. Nov. 1933. Tokyo, Tokyo Jikei-kwai Medical College, Lab. of Biological Chemistry [nach engl. Ausz. ref.].) SCHÖBERL.

Ulrik Starup, *Einige Untersuchungen über die hämorrhagische Lipämie.* An Kaninchen werden die Normalwerte des *Neutralfett*geh., des *Totalcholesterin*geh. u. des *Lecithin*geh. festgestellt u. die Schwankungen dieser Lipoidwerte bei *Aderlaßanämien* bzw. bei spontaner Regeneration nach diesen untersucht. Durch isolierte Entfernung von Blutkörperchen bzw. von Blutplasma sowie durch Behandlung der Aderlaßanämien mit intravenösen Injektionen von ausgewaschenen Blutkörperchen bzw. von Plasma oder Serum wird nachgewiesen, daß die *Aderlaßlipämie* der Entfernung der *korpuskulären Blutelemente* zu verdanken ist, während dagegen der Plasmaverlust in dieser Beziehung keine Rolle spielt. — Bei den durch subcutane *Phenylhydrazin*injektionen oder durch intravenöse Injektionen von *dest. W.* herbeigeführten *Anämien* entsteht eine *Lipämie* genau desselben Typus wie bei der Aderlaßanämie, von welcher deshalb angenommen werden muß, daß sie ebenso wie diese der Herabsetzung der Erythrocytenanzahl u. dem niedrigen Hämoglobingeh. zu verdanken ist. — Schließlich wird bei O_2-*Mangel* ausgesetzten Kaninchen u. *n. Hämoglobinwerten* eine ganz ähnliche Lipämie beobachtet, weshalb angenommen werden muß, daß die Entstehung der die verschiedenen Erscheinungsformen von Anämie begleitenden Lipämie auf den durch die niedrigen Hämoglobinwerte verursachten O_2-*Mangel* zurückzuführen ist. (Biochem. Z. **270**. 74—92. 23/4. 1934. Kopenhagen, Univ., Medizin.-physiol. Inst.) KOBEL.

Léon Velluz, *Einfache Bestimmung des Quotienten Cholesterinester/Gesamtcholesterin in Blutserum.* Eine Modifikation der Methode von BLOOR (J. biol. Chemistry **24**. 227. **27**. [1916]. 107). Vf. schlägt vor, doch nur den im Titel genannten Quotienten zu bestimmen, u. nicht das freie Cholesterin, u. aus der Differenz von verestertem vom Gesamtcholesterin zu berechnen, da sich auf diese Weise die method. Fehler herausheben. Für n. Serum ist er 0,7. (Bull. Soc. Chim. biol. **15**. 845—46. 1933. Coll. de France, Lab. de Maladies infectueuses.) REUTER.

E. Kylin, *Studien über den kolloidosmotischen (onkotischen) Druck.* XXIX. *Der k. o. D. im reinen Serumalbumin und Serumglobulin.* In reinen nach der Methode von BENNHOLD gewonnenen Eiweißfraktionen des Serums (Pferde- u. Menschenserum) wurde der k. o. D. bestimmt. In einer 1%ig. *Albumin*lsg. liegt der k. o. D. in Übereinstimmung mit errechneten Werten zwischen 55 u. 75 mm W.-Druck, in einer 1%ig. *Globulin*lsg. zwischen 17 u. 30 mm W.-Druck. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **173**. 549—52. 24/11. 1933. Jönköping, Schweden, Innere Abt. Allg. Krankenh.) MAHN.

B. B. Rubenstein und **R. W. Gerard**, *Befruchtung und Temperaturkoeffizienten des Sauerstoffverbrauches in Eiern von Arbacia punctulata.* Im Ruhestadium beträgt Q_{10} = 4,1. Bei Befruchtung fällt Q_{10} auf 1,8—1,9. Dies bedeutet, daß der Atmungsanstieg bei Befruchtung von der Temp. abhängt, er ist 1000% bei 11°, 200% bei 29,9°. (J. gen. Physiol. **17**. 677—85. 20/5. 1934. Woods Hole, Zool. Station.) KREBS.

E. Wilfred Fish und **Leslie J. Harris**, *Über die Wirkung von Vitamin-C-Mangel auf den Zahnaufbau beim Meerschweinchen.* Die Zähne u. Kieferknochen von Meerschweinchen, die an akutem, chron., in der Ausbildung bzw. Heilung begriffenenen, bzw. an Skorbut mit Komplikation durch andere Ernährungsmängel litten, sowie auch

diejenigen von n. Tieren wurden eingehend untersucht u. die Ergebnisse werden mit entsprechenden Abbildungen mitgeteilt. Es wird angenommen, daß Vitamin C primär benötigt wird zur Aufrechterhaltung der Aktivität gewisser Typen von Zellen (Odontoblasten, Osteoblasten u. a.). Zur Unters. sind longitudinale Schnitte der Zähne notwendig. Die primäre Wrkg. des Skorbuts ist eine vorzeitige Degeneration der Odontoblasten, Ameloblasten u. a. Alle anderen Wrkgg. sind sekundär. Die mangelhafte Bldg. des Schmelzes als Ursache von C-Mangel, ist offenbar von Bedeutung hinsichtlich der Entstehung von Caries beim Menschen. (Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. B **223**. 489—510. 28/5. 1934. Cambridge, Univ., Nutrit. Lab.) SCHWAIBOLD.

Ume Tange, *Eine Untersuchung über die Wirkung von Fettsäuren auf die Ernährung. II. Versuche mit Futtergemischen, zusammengesetzt aus Reis, Öl- und Linol- oder Linolensäure enthaltendem Fett.* (Vgl. C. **1933**. II. 3869.) (Bull. agric. chem. Soc. Japan **9**. 186—97. Okt.-Dez. 1933 [nach engl. Ausz. ref.].) SCHWAIBOLD.

Paul Ehrenberg und **Antonius Scholz**, *Der Ersatz des Kraftfuttereiweißes bei der Fütterung von Milchkühen durch Ammoniumbicarbonat.* III. (II. vgl. C. **1933**. I. 2270.) Auf Grund der Ergebnisse erscheint es möglich, größere Mengen des Ölkuchenkraftfutters durch Ammoniumbicarbonat (A) mit saurem Silofutter zu ersetzen. Hierbei gelangt A, in organ. saures Ammoniaksalz umgewandelt, vermutlich auf dem Wege über im Pansen aufgebautes Bakterieneiweiß zur Verwertung durch die Tiere. Irgendwelche Schädigungen wurden nicht beobachtet (bis 1 kg A — mit Sauerfutter umgesetzt — je Tier u. Tag). Reine Gaben von A ohne Ölkuchen ergaben kein befriedigendes Resultat. Bei Verfütterung von je 1 kg Ölkuchengemisch (anstatt $4^1/_2$ kg) u. 0,8 kg A, sowie Ersatz des fehlenden Stärkewertes durch 13 kg Silofutter u. 1 kg grüne Melasse, gelang es, bei einer täglichen Leistung der A-Kühe von rund $14^1/_2$ l mit 3,2% Fett gegenüber der Verwendung von Ölkuchen durch Ammoniakfütterung einen täglichen Gewinn von 10,2 Rpf. je Stück zu erzielen. (Biochem. Z. **270**. 188 bis 202. 23/4. 1934. Breslau.) SCHWAIBOLD.

Shiro Mayeda, *Fütterungsversuche mit Spaltprodukten von Proteinen.* III. (II. vgl. C. **1932**. II. 2329.) Ein Futtergemisch, das als alleinige N-Quelle ein Gemisch von Aminosäuren enthielt (Glykokoll 2%, d,l-Alanin 13%, l-Leucin 15%, l-Prolin 4%, l-Oxyprolin 4%, l-Tyrosin 3%, l-Phenylalanin 3%, l-Cystin 3%, d-Glutaminsäure 15%, d,l-Asparaginsäure 6%, d,l-Tryptophan 2%, l-Histidin-, d-Arginin- u. l-Lysingemisch 30%) in einer Menge von 15% des Futters, bewirkte Gewichtsverlust u. Absterben der Vers.-Tiere innerhalb 2—3 Wochen. Wurden jedoch die Monoaminofraktion des Säurehydrolysats (von Proteinen) bzw. das Filtrat von der Phosphorwolframsäurefällung mit Tryptophan u. Diaminosäuren zugesetzt, so wuchsen die Tiere n. Die Fraktion der Monoaminosäuren wurde daher durch verschiedene Lösungsmm. u. durch Bldg. von Metallsalzen (Cu, Zn) in mehrere Anteile zerlegt, von denen schließlich eine nach weitgehender Reinigung die angeführten Wachstumswrkgg. bei Zusatz in Menge von 0,5 zum ursprünglichen Futtergemisch zeigte. Die Ergebnisse der chem. Unters. dieser Substanz werden mitgeteilt. Die Zus. stimmt mit derjenigen von Oxyaminovaleriansäure überein. Weitere Unterss. sollen die endgültige Bestätigung hierüber, sowie über die Einheitlichkeit des Prod. erbringen. (Bull. agric. chem. Soc. Japan **9**. 169—72. Okt.-Dez. 1933 [nach engl. Ausz. ref.].) SCHWAIBOLD.

J. Michelsen, *Tierexperimentelle Untersuchungen zur Chlorverarmung des Organismus.* I. Die an 3 Kaninchen durchgeführten Cl-, W.- u. N-Bilanzen in einer Vor- u. in einer *Diuretin*periode ergaben, daß in der Diuretinperiode die Cl- u. N-Bilanz stark negativ wurde, der W.-Haushalt jedoch nicht verändert war. Die N-Bilanz war besonders dann stark negativ, wenn der schon an Cl verarmte Organismus erneut Cl abgeben mußte. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **173**. 737—45. 24/11. 1933. Boston, Fatigue Labor. Harvard-Univ.; Leipzig, Med. Univ.-Klin.) MAHN.

J. Michelsen, *Tierexperimentelle Untersuchungen zur Chlorverarmung des Organismus.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Rest- u. Harnstoff-N des Plasmas *diuretin*vergifteter Kaninchen im Endstadium ist erhöht. Diese Erhöhung ist durch Einschränkung der Konz.-Leistung der Niere bedingt. Wahrscheinlich führt Cl-Entzug zur vermehrten Bldg. von Eiweißstoffwechselendprodd. u. zu einer Beeinträchtigung der N-Konzentrationsfähigkeit der Niere. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **173**. 746—49. 24/11. 1933. Boston, Fatigue-Labor. Harvard-Univ.; Leipzig, Med. Univ.-Klin.) MAHN.

J. Michelsen, *Tierexperimentelle Untersuchungen zur Chlorverarmung des Organismus.* III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.) Im Endzustand der *Diuretin*vergiftung

besteht beim Kaninchen neben der starken Cl-Abnahme eine beträchtliche Acidose, durch Anhäufung von Milchsäure u. andere organ. Säuren bedingt. Der Blutzucker ist ebenfalls stark vermehrt. Auffallend ist die Veränderung in der Cl-Verteilung zwischen Zellen u. Plasma. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **173.** 750—58. 24/11. 1933. Boston, Fatigue-Labor. Harvard-Univ.; Leipzig, Med. Univ.-Klin.) MAHN.

H. Süllmann und **W. Wilbrandt**, *Phosphatidbildung im Darm bei der Fettresorption.* Der *Phosphatidgeh.* der Darmlymphe des Kaninchens nimmt während der Fettresorption zu. Das wird auf eine Phosphatidbldg. in der Darmwand zurückgeführt. Die Phosphatidzunahme in der Darmlymphe ist prozentual etwa die gleiche wie die des Gesamtfettes. Bei Fettresorption liegt etwa $^1/_5$ bis $^1/_3$ des Gesamtfettes der Darmlymphe als Phosphatid vor. Die beobachtete Phosphatidzunahme wird nicht durch Leukocyteneinwanderung bedingt. — Die Möglichkeit eines Lecithintransports durch die Pfortader bei der Fettresorption wird geprüft; es ergibt sich, daß trotzdem es nicht gelingt, eine Zunahme des Phosphatids im Pfortaderblut nachzuweisen, ein solcher bisher nicht abgelehnt werden kann. (Biochem. Z. **270.** 52—62. 23/4. 1934. Basel, Univ., Physiolog. Inst.) KOBEL.

Emilie-F. Terroine und **Gilberte Mourot**, *Der wahre Wert des endogenen Purinstoffwechsels.* Beim Abbau von Gewebssubstanz entstehende Eiweißspaltprodd. werden zum Aufbau von Purinbasen verwendet. Aus dem bei Eiweißmangel ausgeschiedenen Purin-N kann man nicht die Größe des endogenen Purinstoffwechsels beurteilen. — Vielmehr stellt der Harnpurin-N die Summe dieser Abbaustoffe aus den Geweben u. der neu aufgebauten Purinstoffe dar. — Um den richtigen Wert des endogenen Purinstoffwechsels zu finden, muß man zunächst bei einer großen Anzahl von Kontrolltieren (Ratten) den Geh. an Purin-N im Organismus feststellen. Dann ernährt man Ratten purinfrei u. kohlehydratreich, tötet sie möglichst spät u. ermittelt die Gesamtmenge der Purinstoffe in den Exkreten u. in den Organen. So findet man, daß der endogene Purinstoffwechsel nur etwa 2% des Gesamt-N-stoffwechsels bei der Ratte beträgt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198.** 772—73. 19/2. 1934. Paris.) F. MÜLLER.

Muriel Emma Bell, *Cystin und Nierenvergiftung.* Junge Ratten werden mit einer Diät gefüttert, die 1,0—2,0% freies Cystin enthält. Der Zustand der „Cystin-Nephrose" wird dadurch nicht hervorgebracht. Der gegenteilige Befund anderer Bearbeiter an jungen Tieren ist vermutlich auf eine Infektion zurückzuführen, die die Änderung des Redoxpotentials in den Eingeweiden auslöst. (Biochemical J. **27.** 1267 bis 1270. 1933. London, Univ. College, Departm. of Physiol. and Biochem.) SCHÖBERL.

R. Stöhr, *Beiträge zur Kenntnis des physiologischen Verhaltens der Triosen und ihnen nahestehender Verbindungen.* IV. *Vergleichende Untersuchungen über die Alkalireserve nach Verfütterung von Methylglyoxal, Glycerinaldehyd, Dioxyaceton und Glucose und ihre Beziehung zum Leberglykogen; zugleich ein Beitrag zur Frage der alimentären Hyperglykämie.* (III. vgl. C. **1932.** II. 3734.) Nach Verfütterung von Methylglyoxal (I), Glycerinaldehyd (II) u. (des öfteren auch) Glucose (III) sank die Alkalireserve im Blut hungernder Ratten; nach Dioxyaceton (IV) blieb sie unverändert. Die Abnahme des CO_2-Bindungsvermögens war nach Zufuhr von I wesentlich stärker als nach der von II. Die Abnahme der Alkalireserve nach Verfütterung von I, II u. III läßt deren gleichartige Umwandlung in Glykogen über eine intermediäre Säurestufe (Milchsäure) vermuten. Da nach Verabreichung von IV die Alkalireserve unverändert blieb, kann eine Zwischenbldg. von IV beim Glucoseabbau zu Milchsäure nicht in Frage kommen. — Vf. geht dann auf die Abhängigkeit der Glykogenbldg. in der Leber von der jeweiligen Säuerung im Organismus ein. Je stärker letztere ist, um so langsamer erfolgt im allgemeinen der Aufbau zu Glykogen, woraus sich erklärt, daß die Intensität der Glykogenbldg. von IV über II zu I immer mehr abnimmt. — Auf Grund des Verh. des Blutzuckers nach Verabreichung von I (vgl. l. c.) wird vermutet, daß eine alimentäre Hyperglykämie nach Verfütterung von III auch durch eine Glykogenmobilisierung infolge von Säurewrkg. bedingt sein kann. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **212.** 98—106. Innsbruck, Med.-Chem. Inst. d. Univ.) PANGRITZ.

Richard Stöhr, *Beiträge zur Kenntnis des physiologischen Verhaltens der Triosen und ihnen nahestehender Verbindungen.* V. *Verhalten des Leber- und Muskelglykogens nach Verfütterung von Glycerinaldehyd bei gleichzeitigen Gaben von Insulin.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Unter dem Einfluß von gleichzeitigen Gaben von Insulin verliert Glycerinaldehyd seine Fähigkeit, den Glykogengeh. der Leber bei hungernden Ratten zu vermehren. Hingegen sind starke Glykogenanstiege im Muskel nachzuweisen,

die bei Fütterungsverss. ohne gleichzeitige Verabreichung von Insulin nicht oder nur schwach angedeutet sind. Von außen zugeführtes Insulin verhindert somit die Glykogensynthese aus Glycerinaldehyd bzw. die Glykogenablagerung in der Leber u. verschiebt dieselbe in die Muskulatur, während unter n. Verhältnissen, d. h. ohne äußere Insulinzufuhr, die Leber der bevorzugte Platz der Glykogensynthese zu sein scheint, u. die Muskulatur erst sekundär dafür in Betracht kommt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **224**. 229—32. 14/5. 1934. Innsbruck, Med.-Chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Rudolf Schoenheimer und **Guenther Hilgetag**, *Das Auftreten und der Sekretionsmechanismus von Cetylalkohol im tierischen Organismus.* In Faeces von Mensch, Hund u. Katze konnte Cetylalkohol nachgewiesen werden (Vakuumdest. des Unverseifbaren, Isolierung als Cetyl-Phenylurethan). Da auch bei Ableitung der Galle durch eine Gallenfistel beim Hund Cetylalkohol im Darm gefunden wird, kommt die Sekretion mit der Galle nicht in Frage. In künstlich angelegten, sterilen Darmcysten findet sich reichlich Cholesterin u. Dihydrocholesterin u. reichlich Cetylalkohol. Da ferner auch in der Darmwand der Cetylalkohol nachgewiesen werden konnte, ist anzunehmen, daß er im Organismus entsteht u. durch die Darmschleimhaut in das Darmlumen ausgeschieden wird. (J. biol. Chemistry **105**. 73—77. April 1934. New York, Columb. Univ., Coll. of Phys. a. Surg., Dep. of biolog. Chem.) OPPENHEIMER.

George Adam Reay, *Der Einfluß von Gefriertemperaturen auf den Schellfischmuskel.* I. Untersucht wird das Verh. von „frischer" Muskulatur (von frisch getöteten Fischen) u. von „veränderter" Muskulatur (nach Gefrieren). Das Ergebnis ist, daß in der gefrorenen Muskulatur die Globulin- u. Albuminfraktionen bei der Extraktion mit NaCl-Lsg. unl. werden; das Eiweiß ist also denaturiert. Zwischen 0 u. —20° verläuft die Denaturation am schnellsten zwischen —2 u. —4°. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. Trans. 265—70. 1933. Aberdeen, Torry Res. St., Dep. of Scient. a. Indust. Res.) LOHMANN.

Bruno Weicker, *Über den Chemismus des tätigen Herzmuskels.* Untersucht werden am Warm- u. Kaltblüterherzen die Bldg. von *Milchsäure* (I), die Aufspaltung von *Kreatinphosphorsäure* (II) u. *Adenylpyrophosphorsäure* (III) sowie das Verhältnis von Arbeitsleistung zum chem. anaeroben Umsatz. Es wird bestätigt, das der I-Geh. des aerob tätigen Herzens geringer ist als der „Ruhe"wert. Bei der anaeroben Ermüdung steigt I von etwa 1 mg-% auf 5—6 mg-%. Diese Steigerung hängt nicht nur von dem Pufferungsgrad der Durchströmungsfl. ab, sondern auch von ihrem Glucosegeh. Aerob erfolgt eine geringe Zunahme von II, während die übrigen Phosphorsäurefraktionen ziemlich konstant bleiben. Anaerob tritt unvollständiger Zerfall von II u. III ein. Die Bldg. von I ist gesteigert, ohne daß jedoch eine Beziehung zwischen gebildeter I u. anaerober Arbeitsleistung besteht. Bei der Durchströmung mit glucosefreier Tyrodelsg. beträgt die Arbeitsleistung nur $^1/_2$—$^1/_3$ der in glucosehaltiger Lsg. Der Glykogengeh. des Herzens ist beim Herzstillstand zwar vermindert, aber noch nicht aufgebraucht. Das Glykogen des Herzmuskels wird offenbar wesentlich langsamer nutzbar gemacht als die Glucose der Durchströmungsfl. Der Stillstand des Herzens in der Anaerobiose beruht wahrscheinlich auf einem frühzeitigen Verlust der Automatie, die, wie elektr. Erregbarkeitsprüfungen ergaben, dem Verlust der kontraktilen Fähigkeit nicht unerheblich vorangeht. Das Automatiezentrum scheint also besonders O_2-empfindlich zu sein. Gegenüber Monojodessigsäure sind Warmblüterherzen sehr viel empfindlicher als Kaltblüterherzen. Bei den letzteren findet aerob nur eine geringfügige Verminderung des O_2-Verbrauches bei erhaltener Arbeitsleistung statt. In der Jodessigsäurestarre sind II u. III vollständig zerfallen; der gesamte säurelösl. P ist auf Kosten säurelösl. gewordener Spaltprodd. vermehrt. O_2-Mangel führt zu einer vermehrten Kohlenhydrat-Phosphorsäureveresterung, die vor dem Starreeintritt durch O_2 rückgängig gemacht werden kann. Im Verlauf der Durchströmung nimmt die freie *Adenylsäure* ab. Während beim frischen Herzen Adenylsäurezusatz ohne Einfluß ist, führt er am hypodynamen Herzen zu einer starken Steigerung des O_2-Verbrauches u. der Arbeitsleistung. Die Wrkg. der zugesetzten Adenylsäure beruht demnach auf dem Ersatz der präformierten u. bei längerer Tätigkeit zerfallenen Adenylsäure des Herzens, während eine Erhöhung über den Ausgangsgehalt hinaus die Tätigkeit nicht mehr zu verstärken vermag. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **174**. 383—404. 16/2. 1934. Heidelberg, Inst. f. Physiol. am Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forsch.) LOHMANN.

Gert Taubmann, *Muskelkalk bei Ca-freier Durchströmung.* Ein LÄWEN-TRENDELENBURGsches Froschpräparat verliert bei der Durchströmung mit Ca-freier Ringer-

lsg. die indirekte Erregbarkeit, erlangt sie aber bei nachfolgender Zufuhr von Ca wieder zurück. Der Angriffspunkt dieser Ca-Wrkg. liegt in der motor. Nervendigung. Nach der *Ca*-Analyse konnte nach der Durchströmung eine Veränderung weder im Gesamt-Ca, noch im ultrafiltrablen Ca gefunden werden. Ein Ca-frei durchströmter Muskel erlangt seine indirekte Erregbarkeit teilweise zurück, wenn das Muskelpräparat mit den Knochen in Verbindung steht, dagegen nicht mehr, wenn der Knochen herauspräpariert ist. Das an der motor. Nervendigung fehlende Ca kann also vom übrigen Organismus, im Präparat schon durch Diffusion vom Knochen aus, nachgeliefert werden. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **174.** 476—82. 16/2. 1934. Breslau, Inst. f. Pharm. u. experim. Therapie d. Univ.) Lohmann.

A. Danilov, A. Korjakina, E. Kossowskaja, A. Krestownikoff und **A. Fomičov**, *Der Einfluß der Phosphate auf den Wasser- und Salzumsatz bei Muskelarbeit.* Best. des Salz- u. Wasserumsatzes nach Gaben von 1—3 g NaH_2PO_4 per os 1—2 Stdn. vor Beginn einer 1-std. Arbeit auf dem Velotrab. Es wurde der Befund von Embden bestätigt, daß dann die Schweißabsonderung geringer ist. Als Folge davon nimmt die Diurese nicht, wie sonst bei Muskelarbeit, ab, sondern zu. Diese Vermehrung der Diurese ist aber nur gering, da das W. während der Muskelarbeit im Blut festgehalten wird. Auch die Menge der im Schweiß ausgeschiedenen Chloride wird nach NaH_2PO_4 geringer, dafür aber im Harn größer. Gaben von 5—10 g NaH_2PO_4 9—10 Stdn. vor Arbeitsbeginn hatten keinen derartigen Einfluß. (Arbeitsphysiol. **8.** 1—12. 22/5. 1934. Leningrad, Physiol. Lab. des Staatl. Lesshaft-Inst. f. Körperkultur.) Lohmann.

A. Krestownikoff, A. Korjakina, E. Kossowskaja, Petrowa-Retelskaja und **S. Schirobokow**, *Die Wirkung von Monophosphaten auf das Blut und den Blutkreislauf bei körperlicher Arbeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Phosphatgaben (u. zwar sowohl durch kleinere Gaben kurz vor der Arbeit wie durch größere längere Zeit vorher) ist der Anstieg der *Blutmilchsäure* bei der Arbeit wesentlich geringer als ohne Phosphat. Der Geh. an *anorgan. Phosphat* zeigt bei der Arbeit im Gegensatz zu den Kontrollen nur einen ganz geringfügigen Anstieg; der P-Spiegel war bei geringen Dosen nicht erhöht. Auch die *Blutzucker*kurve zeigte gegenüber den Kontrollen keine Erhöhung. Die Alkalireserve war in den Phosphatverss. u. den Kontrollen gleichmäßig vermindert. Die Zunahme an Leukocyten scheint nach Phosphatgaben etwas geringer zu sein. Auffallend war der hohe Ausgangswert an Lymphocyten. Zwischen den Veränderungen des weißen Blutbildes u. dem Blutchemismus konnten keine Parallelen festgestellt werden. Der Einfluß von Phosphat auf den Blutkreislauf war sehr gering; die Pulsfrequenz war im allgemeinen etwas erhöht. Erheblicher war nach Phosphatgaben die Steigerung der Tätigkeit des Atemzentrums. — Unter dem Einfluß der Phosphate scheint eine Beschleunigung der Resynthese der Milchsäure zu erfolgen, wodurch die schon öfter beobachtete Steigerung der Leistungsfähigkeit verständlich wird. (Arbeitsphysiol. **8.** 13—19. 22/5. 1934. Leningrad, Physiol. Lab. des Staatl. Lesshaft-Inst. f. Körperkultur.) Lohm.

A. Puni, *Der Einfluß von Monophosphaten auf einige psychische und psychomotorische Prozesse während der Erholungsperiode nach Muskelarbeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Verss. an 6 Männern mit u. ohne Phosphatgaben. Als psycholog. Tests wurden Gedächtnis u. Aufmerksamkeitsumfang, Motorik sowie komplizierte Bewegungskoordinationen geprüft. Nach der Arbeitsleistung waren die geistigen Leistungen mehr oder weniger stark verringert. Kleine Dosen von Phosphat fördern, kurz vor der Arbeit eingenommen, die Widerstandsfähigkeit der neuro-psych. u. motor. Sphäre u. bessern die psych. u. psycho-motor. Prozesse. Längere Zeit vor der Arbeit gegebene höhere Dosen von NaH_2PO_4 haben keine Wrkg. (Arbeitsphysiol. **8.** 20—23. 22/5. 1934. Leningrad, Physiol. Lab. des Staatl. Lesshaft-Inst. f. Körperkultur.) Lohmann.

G. Kogan und **A. Krestownikoff**, *Der Einfluß von Monophosphaten auf die Hauttemperatur bei Muskelarbeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Messung der Hauttemp. an Stirn, Brust u. Rücken während der Arbeit mit u. ohne vorhergehende Einnahme von NaH_2PO_4. Wegen der geringeren Schweißabsonderung nach Phosphatgaben war eine höhere Hauttemp. zu erwarten, die auch tatsächlich gefunden wurde. Eine einheitliche Beziehung zwischen Hauttemp. u. der freiwerdenden Wärmemenge konnte nicht festgestellt werden. (Arbeitsphysiol. **8.** 24—27. 22/5. 1934. Leningrad, Physiol. Lab. des Staatl. Lesshaft-Inst. f. Körperkultur.) Lohmann.

Einar Lundsgaard, *Phosphagen- und Pyrophosphatumsatz in jodessigsäurevergifteten Muskeln.* Während in mit Monojodessigsäure vergifteten Muskeln bei unvollständiger Ermüdung eine ziemlich konstante Beziehung zwischen Zerfall von *Kreatinphosphorsäure* (I) u. dem Verhältnis Wärme/Spannung × Muskellänge besteht,

überschreitet bei vollständiger Ermüdung die Spannungsleistung die aus I ausnutzbare Energie um etwa $^1/_4$ = 0,3—0,5 mg P_2O_5-I-Äquivalente. Bei mäßiger Ermüdung wird *Adenylpyrophosphorsäure* (II) nicht aufgespalten, erst bei weitgehender Ermüdung bis nahe zur Erschöpfung von I. Die über die Energiemenge von I hinaus ausgenutzte Energie stammt aber nicht aus II her. Nach Aufhebung der Milchsäurebldg. durch Vergiftung wurde keine anaerobe Resynthese von I auf Kosten des Zerfalls von II gefunden, wie nach Verss. von MEYERHOF u. LOHMANN (C. **1933**. I. 80) an allerdings nicht vergifteten Muskelextrakten hätte erwartet werden können. Bei Reizung bei niedriger Temp. (0° bis +2°) erfolgt ein Nachzerfall von I; hieraus folgt, daß der Zerfall von I ein dem Kontraktionsmechanismus selbst gegenüber nur sek. Vorgang ist, der ihm allerdings näher steht als die Milchsäurebldg. Die Spaltung von I ist also ein typ. Restitutionsvorgang. Eine Berechnung der Wärmebldg. aus den chem. Umsätzen ergab in vergifteten wie in n. Muskeln höhere Werte als diejenigen, welche den direkten Beststs. an Gastrocnemien von HILL entsprechen. (Biochem. Z. **269**. 308—28. 31/3. 1934. Kopenhagen, Med.-physiol. Inst. d. Univ.) LOHMANN.

R. Glocker und **A. Reuß**, *Über die Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge auf biologische Objekte.* Die Schädigung von Senfsamen u. Sonnenblumensamen als Funktion der Bestrahlungsintensität ändert sich beim Übergang von 0,56 Å zu 1,54 Å ebenso wie bei Bohnen. Die Ergebnisse sind im Einklang mit der durch Berücksichtigung der Reichweite der Elektronen berücksichtigten „Treffertheorie". (Strahlentherapie **47**. 28—34. 1933. Stuttgart, Katharinenhosp. u. Röntgenlab. d. Techn. Hochsch.) KREBS.

Viktor Fischl, *Der gegenwärtige Stand der Chemotherapie.* Kurzes Übersichtsref. (Chemiker-Ztg. **58**. 325—27. 21/4. 1934. Prag.) MAHN.

Oskar Eichler, *Über die Wege injizierten Jodids im Froschkörper.* Dem Frosch injiziertes *Jod* bleibt nur kurze Zeit an der Injektionsstelle vermehrt nachweisbar. Das gesamte Lymphsystem u. vor allem die Haut dienen als Reservoir zum Aufrechterhalten der sich nur langsam ändernden Blut-Jodkonz. Eine Jodausscheidung durch die Haut ist nachweisbar. Der Hauptteil geht aber durch die Niere. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **175**. 67—77. 21/3. 1934. Gießen, Pharmakolog. Inst. Univ.) MAHN.

Otto Riesser und **Kurt Salomon**, *Über Resorption und Speicherung verfütterten Calciums bei Kaninchen.* (Unter Mitarbeit von **Lucie Karbe**.) Verfütterung von *Ca-Malonat, Ca-Gluconat* u. *Ca-Triphosphat* (0,22—0,5 g) führte beim Kaninchen zu einer Erhöhung des Serumkalks. Gesamtkalk nahm um etwa 20, ultrafiltrierbarer Anteil um ca. 40% zu. Auch bei tagelanger Ca-Gabe stieg der Blut-Ca-Geh., überschritt aber niemals ein gewisses Maß. Lange Ca-Verfütterung führte zu einer merklichen Zunahme des Ca-Geh. in den Skelettmuskeln, im Herzen, teilweise in der Leber u. im Gehirn, dagegen nicht in der Lunge. Einstündige intravenöse isoton. $CaCl_2$-Injektion erhöhte den Ca-Geh. im Skelettmuskel u. im Herzen. Längere Verfütterung von Ca-Malonat an weiße Ratten erhöhte in ähnlicher Weise wie beim Kaninchen den Ca-Geh. im Muskel, Herz, Leber u. Gehirn. Unverändert blieb der Ca-Geh. in Lunge, Niere, Haut u. Knochen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **175**. 38—61. 21/3. 1934. Breslau, Inst. Pharmakol. u. exp. Therapie, Univ.) MAHN.

F. Verzár und **L. Laszt**, *Untersuchungen über die Resorption von Fettsäuren. Glykocholsäure* u. *Taurocholsäure* vergrößern die Resorption von *Oleinsäure.* Ein Unterschied zwischen beiden ließ sich nicht finden. Glycerin allein beschleunigt die Fettsäureresorption bei Ggw. von gepaarten Gallensäuren nicht, Phosphat allein ebensowenig. *Glycerin* mit *Phosphat* u. noch mehr *Glycerophosphat* bewirken eine sehr wesentliche Vermehrung der Resorption von Oleinsäure (in gallensaurer Lsg.). Die Resorption des genannten Gemisches wird durch *Monojodessigsäure* vollständig gehemmt. Hieraus wird geschlossen, daß bei der Resorption der Fettsäuren in der Schleimhaut eine *Phosphorylierung* vor sich geht. (Biochem. Z. **270**. 24—34. 23/4. 1934. Basel, Univ., Physiolog. Inst.) KOBEL.

F. Verzár und **L. Laszt**, *Hemmung der Fettresorption durch Monojodessigsäure und Phlorrhizin.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Ratten wird die Resorption von per os gegebenem Neutralfett durch subcutane Vergiftung mit *Monojodessigsäure* sowie durch *Phlorrhizin* vollständig gehemmt. Vff. schließen daraus, daß bei der Resynthese der Fette im Darmschleimhautepithel *Phosphorylierungsprozesse* eine Rolle spielen. (Biochem. Z. **270**. 35—43. 23/4. 1934. Basel, Physiolog. Inst. d. Univ.) KOBEL.

Viktor Fischl, *Chemotherapeutische Prüfung von Nitroderivaten.* 60 Nitroverbb., darunter eine größere Zahl von Nitrofarbstoffen, wurden auf ihre Giftigkeit bei Mäusen geprüft u. eine therapeut. Wirksamkeit bei der *Trypanosomeninfektion* (Nagana) der Maus u. bei der *Rekurrensinfektion* der Maus festzustellen gesucht. 6 Verbb. wurden wirksam gefunden, u. zwar vorwiegend bei Rekurrens. Es handelt sich um: *2,5-Dinitrophenol, Viktoriagelb, Pikrinsäure, Pikraminsäure, Pikrolonsäure* u. *Sonnengelb.* Pikraminsäure wirkt auch bei Nagana. Die Wirksamkeit ist recht schwach. Zum Zustandekommen der Wrkg. ist das Vorhandensein von 2 NO_2-Gruppen u. einer OH-Gruppe am Kern nötig; die 2,5-Stellung scheint besonders günstig. Im Desinfektionsvers. an *Staphylokokken* u. *Colibacillen* waren nur Pikrinsäure u. Pikrolonsäure wirksam. (Z. Immunitätsforschg. exp. Therap. **82**. 146—53. 15/3. 1934. Prag, Deutsche Univ., Hyg. Inst.) SCHNITZER.

C. A. Rojahn und **E. Wirth**, *Über den Grad der perkutanen Resorption der Salicylsäure, sowie ihrer Salze und Ester aus Rheumamitteln des Handels.* Kaninchenhaut resorbiert *Salicylsäure*, ihre Alkalisalze u. Ester aus salben-, seifenartigen u. fl. Zubereitungen. Säure u. Alkalisalze werden gut resorbiert, Ester in weit geringerem Maße. Zusätze freier Säure oder Hautreizmittel können die Resorption aus Salben stark erhöhen. Die im Harn ausgeschiedenen Salicylsäuremengen schwanken beträchtlich. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **175**. 26—37. 21/3. 1934. Halle a. S., Inst. f. Pharmazie u. Nahrungsmittelchem., Martin-Luther-Univ. H.-Wittenberg.) MAHN.

Ralph H. Cheney, *Störung der Kaffeinwirkungen auf die Ansprechbarkeit willkürlicher Muskel durch phosphatgepuffertes Injektionsmedium. Na-K-Phosphatpuffer* verursacht vom p_H unabhängige physiolog. Wrkgg. u. löst außerdem bei Verwendung als Lösungsm. von dem in ihm gelösten Stoff unterschiedliche Wrkgg. aus. Diese störende Einw. des Na-K-Phosphats u. der Grad dieser Gegenwrkg. bei Verwendung als Lösungsm. u. Puffersubstanz wird speziell an den veränderten Kaffeinwrkgg. auf gestreifte ermüdete Muskeln (Gastrocnemius von R. pipiens Schreber) gezeigt. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **48**. 470—77. 1933. Woods Hole, Massachusetts, Dep. Biol. Long Island Univ., Brooklyn, New York a. the Marine Biolog. Labor.) MAHN.

Paul D. White und **Trimble Sharber**, *Tabak, Alkohol und Angina pectoris.* Studie an je 750 Patienten mit u. ohne Angina pectoris mit dem Ergebnis, daß weder A. noch Nicotin eine wesentliche Rolle bei der Genese der Herzbräune spielen. A. kann in vereinzelten Fällen Anfälle verhüten, Nicotin sie hervorrufen oder verstärken. (J. Amer. med. Ass. **102**. 655—57. 3/3. 1934. Boston, Mass., Gener. Hosp.) OPP.

Marion B. Sulzberger, *Neue immunologische Studien über Überempfindlichkeit gegen Tabak.* Die Rk. der Haut von Patienten mit Thromboarteriitis obliterans u. von Kontrollen (Raucher u. Nichtraucher) auf intradermale Injektionen von *Tabak*extrakten u. von *Nicotinsulfat*lsgg. wurde studiert. (J. Amer. med. Ass. **102**. 11—16. 6/1. 1934. New York.) MAHN.

Harold N. Ets und **T. E. Boyd**, *Die Wirkungen von Kalium, Cocain, Urethan und Alkohol auf die Kälteblockierung der Nerven.* Die Temp., bei der die Kälteblockierung beim Froschischiadicus einsetzt, liegt in Ggw. größerer K-Konzz. oder von Cocain u. Urethan höher als in der Norm. A. hat keinen Einfluß auf die Kältewrkg. (Amer. J. Physiol. **108**. 129—35. 1/4. 1934. Chicago, Loyola Univ., School of Med., Dep. of Physiol.) OPPENHEIMER.

Margarete Bülow, *Die Wirkung narkotischer Gase auf Gehirnoxydation. Äthylen, Propylen* u. *Acetylen* hemmen nicht die O-Aufnahme von mit Glucose-, Lactat- oder Succinatlsgg. gewaschenem Hirngewebe. In Übereinstimmung mit Verss. von *Quastel* ist die O-Aufnahme des Hirngewebes herabgesetzt, wenn es ohne Substratzusatz längere Zeit in Ringerlsg. mit Acetylen behandelt ist. Äthylen u. Propylen wirken aber auch unter diesen Bedingungen nicht hemmend. (Biochemical J. **27**. 1832—37. 1933. München, Chem. Abt. Dtsch. Forschungsanst. f. Psychiatik [K.-W.-I.].) MAHN.

Karl Steinmetzer, *Untersuchungen über die zentralen Wirkungen in Veronal-Coffeingemischen.* Verss. an Mäusen zeigten, daß sich *Veronal* u. *Coffein* in der Schlaf- u. Krampfwrkg. u. bei der Atemzentrumlähmung weitgehend antagonist. beeinflussen, so hebt bereits eine 20%ig. Coffeindosis (auf Veronal berechnet) die Veronalschlafwrkg. auf. Die Schlafwrkg. wird am stärksten abgeschwächt. Weder Coffein-, noch Theophyllinvorbehandlung verstärkten an Mäusen die Veronalschlafwrkg. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **173**. 580—88. 24/11. 1933. Wien, Pharmakol. Inst. d. Univ.) MAHN.

Walter P. Kennedy und **Basudeva Narayana**, *Untersuchungen über die Pharmakologie des Evipan-Natriums.* Die depressive Wrkg. des *Evipans* auf das Froschherz wird durch Auswaschen rasch aufgehoben. Adrenalin wirkt antagonist. Das Herz kann sich in wenigen Min. vollständig erholen. Der Blutzucker wird durch Evipan bei Kaninchen u. Meerschweinchen kaum verändert. Die Atmung (Mäuse, Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten, Katzen) wird merklich verlangsamt, die Temp. gesenkt. Die Entgiftung von Evipan erfolgt bei Säugetieren sehr rasch. (Quart. J. exp. Physiol. **24**. 69—75. Febr. 1934. Edinburgh, Depart. Physiol., Univ.) MAHN.

K. Oberdisse, *Untersuchungen über die Beeinflussung des Kreislaufs durch Tropin. Tropin* (intravenös u. vom Darm aus) senkt am intakten Kreislauf des Hundes durch Erweiterung des peripheren Strombettes erheblich den Blutdruck. Bei therapeut. Dosen ist keine Herzschädigung nachweisbar. Am sufficienten u. insufficienten Herz-Lungenpräparat wird neben der Frequenz Schlag- u. Zeitvol. gesteigert. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **175**. 1—7. 21/3. 1934. Würzburg, Medizin. u. Nervenklin. Univ.) MAHN.

P. Timpano und **G. Castorina**, *Thalliumacetat in der Behandlung von Erbgrind und Trichophytie.* Vff. haben an 48 Kindern unter 12 Jahren mit Erbgrind u. Trichophytie die Behandlung mit Thalliumacetat einerseits (30 Kinder) u. andererseits die Röntgen-Thalliumtherapie (18 Kinder) vergleichend studiert. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die erstere vorzuziehen ist, zumal da sie billiger u. leichter anwendbar ist u. sichere Resultate liefert. Dosen von 8 bis 9 Milligramm Th-Acetat pro Kilo Körpergewicht werden ohne Störung vertragen. (Pediatria **42**. 485—89. 1/5. 1934. Provinzial-Kinderklinik, Reggio Calabrio.) MERKEL.

R. N. Chopra und **B. M. Das Gupta**, *Untersuchungen über Chininwirkung bei Affenmalaria.* Vergleichende Unterss. über den Einfluß von *Chinin* u. *Atebrin* auf die Plasmodien im Blute malariainfizierter Affen. Bei Atebrin zeigt sich viel häufiger als bei Chinin, nach einigen Monaten ein Wiederaufflackern der Infektion, die zum Tode führt, wenn nicht sofort die Therapie wieder einsetzt. (Indian med. Gaz. **69**. 195—203. April 1934. Calcutta.) H. WOLFF.

S. D. Reiselman, *Die Rolle der Bleivergiftung bei der Entstehung von Geschwüren. II. Über den Einfluß der Bleivergiftung auf die exkretorische Pankreastätigkeit.* Die Verss. an 2 Hunden mit chron. Fistel des Ductus pancreaticus zeigten, daß Bleiintoxikationen scharfe Veränderungen der exkretor. Pankreastätigkeit hervorruft, hauptsächlich infolge der Zerstörungen im Nervenapp. Diese Veränderungen führen zu einer verstärkten Aktivität der Amylase u. des Steapsins, bei gleichzeitiger Verminderung der Aktivität des Trypsins. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologitscheskich Nauk] **33**. 221—34. 1933. Charkow, Ukrain. Inst. f. Pathologie u. Gewerbehygiene.) KLEVER.

Hans Fetzer und **Paul Weiland**, *Experimentelle Beiträge zur Frage der chronischen Kohlenoxydvergiftung.* Nach Tierverss. konnte nach Einw. von Luft mit 0,1% CO die bekannten Krankheitssymptome, Veränderung des Allgemeinzustandes u. des Blutstatus, aber keine objektiv nachweisbare Veränderung im Organismus hinsichtlich der natürlichen Abwehrkräfte, der Widerstandsfähigkeit gegen Tuberkuloseinfektion, des Kohlehydratstoffwechsels u. der Alkalireserve beobachtet werden. (Arch. Hyg. Bakteriol. **112**. 95—120. Mai 1934. Bonn, Univ.) MANZ.

W. Mecke, *Muscarinvergiftung mit dem ziegelroten Rißpilz.* Die aus getrockneten ziegelroten Rißpilzen (Inocybe lateraria Ricken) mit absol. A. extrahierte Substanz wurde nach ihren Wrkgg. auf isolierte Froschherzen als *Muskarin* angesprochen. Aus 100 g frischen Pilzen wurden 0,5 g salzsaures Muskarin isoliert. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **175**. 23—25. 21/3. 1934. Göttingen, Medizin. Klin. Univ.) MAHN.

M. J. Shear und **L. C. Fogg**, *Volumänderungen von Tumorzellen in vitro.* Krebsgewebe u. n. Gewebe zeigten in hypo- u. hyperton. Lsgg. Quellung. (Publ. Health Rep. **49**. 225—40. 16/2. 1934. United States Public Health Service.) KREBS.

W. A. Collier und **G. Jahn**, *Über die Natur des Ehrlichschen Mäusecarcinoms. Die Chemoresistenz.* Ein transplantabler Mäusekrebs erwies sich gegen verschiedene Desinfizientien hinsichtlich Überpflanzbarkeit weniger empfindlich als Bakterien, Protozoen, Krebszellen. Vff. schließen daraus, daß das wirksame Agens des Tumors den ultravisiblen Virusarten nahesteht. (Z. Krebsforschg. **40**. 298—304. 22/2. 1934. Berlin, Inst. ROB. KOCH.) KREBS.

H. B. Andervont, *Die Erzeugung von Dibenzanthracentumoren in reinrassigen Mäusen.* Subcutane Injektion von 1:2:5:6-Dibenzanthracen (in Fett gel.) erzeugte auch Tumoren in einer Mäuserasse, die keine Spontantumoren entwickelt. (Publ. Health Rep. **49**. 620—24. 25/5. 1934. United St. Publ. Health Serv.) KREBS.

G. Barry und **J. W. Cook**, *Ein Vergleich der Wirkung einiger polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe hinsichtlich Tumoren des Bindegewebes.* Nach Injektion von 1:2:5:6-Dibenzanthracen, 5:6-Cyclopentan-1:2-benzanthracen u. Chrysen gelöst in Fett traten bei Ratten u. Mäusen Spindelzellentumoren des Bindegewebes auf. Auf die Haut gepinselt, liefert Chrysen keine Tumoren. (Amer. J. Cancer **20**. 58—69. Januar 1934. London, Cancer Hosp.) KREBS.

Ernst A. H. Friedheim, *Die Wirkung von Pyocyanin auf die Atmung einiger normaler Gewebe und Tumoren.* $^{m}/_{500}$ Pyocyanin steigert den O_2-Verbrauch solcher Gewebe, die in O_2 Milchsäure aus Glucose bilden (Hoden, Tumoren) um 20—60%. In Nierengewebe steigert Pyocyanin nur in Ggw. von Phosphatpuffer nicht in Ggw. von Bicarbonatpuffer. (Biochemical J. **28**. 173—79. 1934. New York, ROCKEFELLER Inst.) KREBS.

R. Bierich und **A. Lang**, *Über den Lipoidgehalt bösartiger Geschwülste.* II. (I. vgl. C. **1931**. II. 3634.) Der P-Geh. von Phosphorlipoiden in Tumoren lag zwischen 2,6 u. 4,6%. Die Zahl der Doppelbindungen war 1,5—4 pro 1 P. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **216**. 217—23. 1933. Hamburg, Krebsinst.) KREBS.

Anna Goldfeder, *Studien an chemischen Bestandteilen im Blute von Krebskranken.* Im Blut Krebskranker ist der Mittelwert des Amino-N, Fibrinogens, Globulins, Gesamteiweißes, anorgan. u. gesamtsäurelöslichen P etwas höher als bei Gesunden. (Z. Krebsforschg. **40**. 394—409. 17/3. 1934. Boston, Harvard Med. School.) KREBS.

P. Serbescu, *Der Einfluß von Magnesium auf den Experimentalkrebs.* Durch tägliche Verfütterung von 20 mg Mg pro kg Kaninchen (als $MgSO_4$) wurde die Mortalität des Tierkrebses erhöht. (Bull. Acad. Méd. **111** ([3] 98). 435—37. 27/3. 1934. Bukarest.) KREBS.

F. Vlès und **A. de Coulon**, *10 Jahre vergleichende Untersuchungen der Physikochemie des Krebses: eine Untersuchung der isoelektrischen Punkte der Bestandteile des Organismus in Versuchen einer Therapie beim Menschen.* In Verss. an krebskranken Menschen wurde, wie früher an der Maus, durch Verfütterung von Aminosäuregemischen (Cystin, Prolin, Alanin) zusammen mit Pulvern aus endokrinen Drüsen, Haut u. Verdauungsdrüsen in einigen Fällen eine Rückbildung der Tumoren (Hauttumoren) beobachtet. (Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés **11**. 5 bis 30. 1933. Straßburg, Inst. f. physikal. Biol.) KREBS.

Benjamin Harrow and **Carl P. Sherwin**, The chemistry of the hormones. London: Bailliere 1934. 8°. 11 s. 6 d.

F. Pharmazie. Desinfektion.

T. H. Rider, *Die Stabilität von Diothanlösungen. Diothan (Piperidinopropandiol-diphenylurethan-Chlorhydrat)* zeigt in Lsg. u. beim Altern eine mit feinster colorimetr. Technik bemerkbare Veränderung, die aber pharmakolog. nicht testbar ist. Die Konz. des Zers.-Prod. ist wohl nicht größer als 1 100 000. — Das *Di-p-aminobenzoat des Piperidinopropandiols* (C. **1933**. I. 2697) hat fast keine Aktivität als Schleimhaut-Anästhetikum. (J. Lab. clin. Med. **19**. 771—73. April 1934. Research Labb. of The Wm. S. Merrell Company.) REUTER.

A. W. Trufanow, *Gewinnung von Bestrahlungsprodukten des Ergosterins durch Bestrahlung des letzteren mit ultravioletten Strahlen.* (Vgl. C. **1934**. II. 93.) Die Best. von *Ergosterin* wurde durch Fällung mit *Digitonin* vorgenommen. Die Aktivitätsprüfung der Bestrahlungsprodd. wurde nach der therapeut. Methode unter Vergleich mit *Vigantol* bzw. *Radiostol* an Ratten vorgenommen. Die etwas abgeänderte rachit. Diät von STEENBOCK Nr. 2966 (74% gelber Mais, 20% Weizenkleie, 3% $CaCO_3$, 1% NaCl, 2% $CaSO_4$) wurde 21 Tage gegeben, worauf nach einer Kontrolle durch Röntgenaufnahmen eine 14-tägige Kur einsetzte. — Bei der Unters. des Einflusses verschiedener Faktoren auf die Gewinnung von *Vitamin D* zeigte sich, daß 1. Bzl. als Lösungsm. dem Ä. vorzuziehen ist, 2. 0,1%ig. Lsgg. nach 4-std. Bestrahlung ein Maximum der Aktivität zeigen (50%ig. Umwandlung), andererseits 2%ige, also bei 30° gesätt. Ergosterinlsgg. in Bzl., am vorteilhaftesten zu verwenden sind. (Chem.-

pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promyschlennost] **1933**. 253 bis 256.) BERSIN.

N. P. Kretschetowa und **W. D. Jankowski**, *Erhöhung der Aktivität von technischen Heparin- und Pneumin-(Antithrombin)-präparaten.* Die biochem. Unters. des *Heparins* (nach HOWALL) u. des wahrscheinlich ident. aus Lungen gewonnenen *Pneumins* (*Antithrombins*) zeigte, daß diese Blutstabilisatoren die Eig. von Salzen schwacher organ. Säuren besitzen. Die aktive Substanz ließ sich aus den 1%ig. wss. Lsgg. dieser Prodd. sowie eines Präparats aus Hundeleber durch Fällung mit *Chinidinhydrochlorid* bzw. *Chininsulfat*, Zers. des mit A. gewaschenen Nd. durch vorsichtige Zugabe von Ammoniak u. Ausäthern anreichern. Die darauffolgende Ausfällung mit Aceton lieferte nach dem Waschen mit 50%ig., dann reinem Aceton u. schließlich Ä. ein Prod. mit einem Titer 1:50000, d. h. in 1 g waren 50 Wirkungseinheiten enthalten, während das Ausgangsmaterial 1,4—5,0 Wirkungseinheiten pro g aufwies. Die Ausbeuten sind im allgemeinen nicht groß, allein es werden durch das Verf. gewisse das Blut koagulierende Beimengungen entfernt, so daß im Endprod. mehr Einheiten als im Ausgangsmaterial vorhanden sind (Zuwachs von z. B. 230%). *Benzidinhydrochlorid* war als Fällungsmittel ungeeignet. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promyschlennost] **1933**. 225. Zentralinst. f. Bluttransfusionen.) BERSIN.

André Maurice, *Die Nutzbarmachung der Larven von „Lucilia sericata" in der Chirurgie.* An ältere Beobachtungen anknüpfend, wird ein Verf. beschrieben, um eiternde Wunden dadurch zu heilen, daß in ihnen lebende Larven einer bestimmten Rasse der Fliege Lucilia sericata gehalten werden, die durch ein die Wunde bedeckendes Bronzenetz am Entweichen gehindert werden. Aufzucht u. Anwendung der Larven wird beschrieben. Besondere Erfolge wurden erzielt unter anderem bei chron. Osteomyelitis u. bei offenen Knochenbrüchen. Die Larven sind vollständig reizlos für das lebende Gewebe, sie fressen nur die abgestorbenen Teile der Wunden u. scheiden Substanzen aus, die die Vernarbung fördern. Man kann letztere Substanzen durch Zerreiben der lebenden Larven mit physiolog. Lsg. u. Filtrieren gewinnen. Der erhaltene Extrakt ist alkal., hitzebeständig u. kann eine Reihe von Bakterien agglutinieren u. zerstören. Man wird wahrscheinlich solche Extrakte mit Erfolg dort anwenden können, wo die Verwendung der lebenden Larven aus örtlichen Gründen nicht möglich ist. (Rev. sci. **72**. 206—13. 14/4. 1934.) ERBE.

C. E. Coulthard, *Die Bereitung sterilen Materials in der Pharmazie.* (Vgl. C. **1933**. II. 909.) Allgemeines über sichere Sterilisation. Fälle von Vergiftung durch mangelhaft sterilisierte Injektionen. Über Sterilisation a) durch Hitze (vgl. LESEURRE, C. **1933**. II. 3160); b) durch Filter (Vorteile u. Nachteile). Als schnelles Ex-tempore-Verf. ist sterile Filtration, asept. Abfüllung u. kurzes Erhitzen der geschlossenen Ampullen auf 80° anzustreben u. weitere Erleichterung durch Zusatz von sterilisierenden Stoffen (Brillantgrün, $HgCl_2$) zu erwägen (vgl. ESCHENBRENNER, C. **1933**. II. 3160). (Pharmac. J. **131** ([4] 77) 319—20. 1933.) DEGNER.

Richter Gedeon vegyészeti gyár r. t., Budapest, *Arzneisalben.* Beliebigen Salbengrundlagen wird zwecks Wirkungssteigerung der einverleibten Arzneimittel Traubenzucker zugemischt. (**Ung. P. 107 001** vom 23/4. 1931, ausg. 15/8. 1933. **Zus. zu Ung. P. 105 653; C. 1933. II. 3596.**) G. KÖNIG.

A. Pless, Budapest, *Medizinische Seifen.* Den Grundseifen wird ein Heilschlamm (*Ra-*, *S*-haltiger Schlamm) einverleibt. In die Seifenmasse kann man noch die verschiedensten Arzneimittel sowie Gleitmittel eintragen. (**Ung. P. 107 097** vom 24/11. 1931, ausg. 1/9. 1933.) G. KÖNIG.

E. R. Squibb & Sons, New York, übert. von: **Ferdinand W. Nitardy**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Heilmittel, die Salicylsäurealkylester enthalten.* Man vermischt: 81 (Teile) *Stearinsäure* (I), 33 KOH 30%ig, 20 *K-Oleat*, 260 W., 75 *Salicylsäuremethylester* (II), 40 *Menthol* (III), 10 *Eugenol* (IV) oder 42,6 I, 6,3 KOH 100%ig, 6,5 *Ölsäure*, 1,5 NH_3 28%ig, 8 Kaliseife, 85 W., 30 II, 16 III, 4 IV. Auch *Triäthanolaminoleat* ist brauchbar. — Die Prodd. sind haltbar. (**A. P. 1 951 737** vom 31/3. 1933, ausg. 20/3. 1934.) ALTPETER.

„Syngala" Fabrik für chemisch-synthetische und galenische Arzneimittel G. m. b. H., Wien, *Doppelverbindungen aus Calcium oder Strontium, Xanthinen und Camphersäure.* Zu einer h. Lsg. von 200 g *Camphersäure* in 900 g Kalkmilch (entsprechend 112 g CaO) fügt man unter Rühren 360 g *Theobromin.* Die M. erstarrt beim Erkalten, wird bei niederer Temp. getrocknet; weißes Pulver, l. in W. — Ebenso kann

man *Theophyllin* umsetzen, ferner *Kaffein*. Die Prodd. dienen als Heilmittel. (**F. P. 762 061** vom 11/10. 1933, ausg. 3/4. 1934. Oe. Prior. 11/10. 1932.) ALTPETER.

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden (Erfinder: **Erich Haack**, Radebeul-Oberlößnitz), *Darstellung substituierter Aminopyridine*, dad. gek., daß man primäre Amine der aromat. oder der Pyridinreihe auf Acylderivv. von Aminopyridinen oder deren Kernsubstitutionsprodd. bei Ggw. von Phosphorhalogeniden oder -oxyhalogeniden als Kondensationsmitteln einwirken läßt. — Z. B. wird eine Lsg. von *2-Butyloxy-5-aminopyridin* (I) in Toluol mit *2-Butyloxy-5-acetylaminopyridin* (II), dann mit einer Lsg. von PCl_3 in Toluol versetzt, 2 Stdn. gekocht, abgekühlt, mit W. zers., die wss. Lsg. alkal. gemacht, mit Ä. extrahiert u. aus dem Ä. das *Prod.* mit äther. HCl gefällt, F. 209—210°. Ebenso kann man I mit II mit $POCl_3$ oder PCl_5 kondensieren. Fügt man zur Lsg. von II in Chlf. PCl_5, dann I, so erhält man ein *Prod.*, $Kp._{0,035}$ 220°, F. 63—65°. Aus *2-Äthoxy-5-acetylaminopyridin* (III), PCl_5 in Chlf. u. *2-Äthoxy-5-aminopyridin* erhält man ein *Prod.*, $Kp._{0,05}$ 220—222°, F. 91—92°, aus III, PCl_5 in Chlf. u. I ein *Prod.*, $Kp._{0,025}$ 210—215°, aus III, PCl_5 in Chlf. u. *p-Phenetidin* (IV) ein *Prod.* vom F. 106°, aus *2-Acetylaminopyridin*, PCl_3 u. IV ein Prod., $Kp._{0,045}$ 170—190°, F. 100—101°. Die Rk. verläuft gemäß:

$$R-C\begin{smallmatrix}O\\NH-Py\end{smallmatrix} + H_2N-R' \longrightarrow R-C\begin{smallmatrix}N-R'\\NH-Py\end{smallmatrix} + H_2O$$

R—CO·NHPy = Acylderiv. eines Aminopyridins,
H_2N-R' = prim. Amin der aromat. oder Pyridinreihe.

Die Verbb. haben zum Teil lokalanästhesierende Wrkg. (**D. R. P. 596 730** Kl. 12p vom 18/12. 1931, ausg. 9/5. 1934.) ALTPETER.

I. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Herstellung eines wasserlöslichen Doppelsalzes des 8-Oxychinolins* (I), dad. gek., daß man I u. *Sulfosalicylsäure* nach üblichen Methoden in wss. Lsg. in das I-Salz des primären Na-Sulfosalicylats überführt, wobei man zweckmäßig in der Wärme u. in so konz. Lsg. arbeitet, daß sich das Rk.-Prod. beim Erkalten der Lsg. abscheidet. — Das Salz besitzt desinfizierende Wrkg. (**D. R. P. 595 516** Kl. 12p vom 10/12. 1922, ausg. 13/4. 1934.) ALTPETER.

Chinoin gyógyszer- és vegyészeti termékek gyára r. t., übert. von: **E. Wolf**, Ujpest, *Herstellung von Salzen der 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure und von Benzylisochinolinalkoxyderivaten. Benzylisochinolinalkoxyderivv.* u. *7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure* (I) werden nach bekannten salzbildenden Methoden zur Rk. gebracht. — In die h. wss. Lsg. von I trägt man salzsaures *Tetraäthoxybenzylisochinolin* ein. Das *Tetraäthoxybenzylisochinolinsalz* der I scheidet sich sogleich aus. Es wird abfiltriert, gut gewaschen u. getrocknet. — Aus I u. salzsaurem *Tetramethoxybenzylisochinolin* erhält man das *Tetramethoxybenzylisochinolinsalz* von I. (**Ung. P. 106 906** vom 23/9. 1931, ausg. 1/8. 1933.) G. KÖNIG.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max Bockmühl** und **Robert Knoll**, Frankfurt a. M.-Höchst), *Darstellung von Cholesterinestern*, dad. gek., daß man cycloaliphat. Carbonsäuren vom Typus der *Chaulmoograsäure* (I) oder deren Derivv. mit *Cholesterin* (II) nach den üblichen Methoden verestert. Z. B. werden 25 g II u. 75 g I unter Einleiten von CO_2 im Ölbad 5 Stdn. auf 230—250° erhitzt. Nach teilweisem Erkalten wird mit $1^1/_2$ l absol. A. vermischt. Der zuerst ölige Ester erstarrt nach einigem Stehen. Durch Umkrystallisieren aus Essigester wird der *Chaulmoograsäurecholesterylester* in Blättchen vom F. 68—70° erhalten. Ausbeute 80%. An Stelle von I kann die *Hydnocarpsäure* angewendet werden, die freien Säuren können durch deren Chloride oder Ester ersetzt werden. Die nach dem Verf. darstellbaren Ester haben baktericide Wrkg. (**D. R. P. 596 594** Kl. 12 o vom 24/5. 1930, ausg. 7/5. 1934.) GANTE.

Max Klein, Wien, *Gewinnung von an Vitaminen angereicherten Substanzen*. Unverletztes Zellgewebe von Pflanzen wird bei nicht über 40° mit einer den Zellkörper nicht angreifenden Fl. dialysiert. Die Dialyse erfolgt in sehr schwach saurer Lsg., z. B. unter Zugabe von $^1/_2$—1% einer organ. Säure (CH_3COOH). Das Dialysat wird bei tiefer Temp. stark konz., dann mit überschüssigem A., Aceton, Bzl. u. dgl. versetzt, so daß die an Vitaminen angereicherte wasserlösliche Fraktion ausfällt. — Z. B. werden 100 kg *Sojabohnen* mit Leitungswasser gereinigt, mit 1‰ Bromwasser sterilisiert, mit dest. W. gewaschen. Nach Dialyse wird die Fl. im Vakuum auf 30 l eingeengt, mit 5-facher Menge Aceton u. Bzl. gefällt, wobei die an *Vitamin B* reiche Fraktion ausfällt. — Ähnlich kann man *Weizenkörner*, *Citronen* verarbeiten. (**Oe. P. 137 427** vom 27/1. 1930, ausg. 11/5. 1934.) ALTPETER.

Sun-A-Sured Inc., Minneapolis, Minn., übert. von: **August J. Pacini**, übert. von: **Charles M. Richter**, Chicago, Ill., V. St. A., *Gewinnung von Vitamin A.* Man bestrahlt geeignete Ausgangsstoffe in N_2 solange, bis genügend *Vitamin A* gebildet ist u. unterbricht, bevor merkliche Mengen *Vitamin D* entstehen. (**Can. P. 325820** vom 15/8. 1929, ausg. 6/9. 1932.) ALTPETER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Gewinnung eines Kreislaufhormons*, dad. gek., daß man 1. aus Blut oder Serum durch Zusatz von wasserlöslichen Alkoholen oder Ketonen das Kreislaufhormon freilegt u. es in an sich bekannter Weise aus der Lsg. abtrennt, — 2. das erhaltene akt. Kreislaufhormon in an sich bekannter Weise durch Adsorption an Uranylacetat, Benzoesäure, Tonerde u. dgl. abscheidet u. weiter reinigt. — Man versetzt z. B. 100 ccm Blut oder Serum mit 5 ccm Diäthylketon. Nach einigen Tagen sind 400—800 Hormoneinheiten zur Wirksamkeit gebracht. — 100 ccm Blut oder Serum werden mit 600 ccm A. oder Aceton versetzt. Nach einigen Stunden wird der Nd. abgesaugt, mit 200 ccm W. unter Zugabe von etwas Bicarbonat verrührt u. einige Tage stehen gelassen. 1 ccm der filtrierten Lsg. enthält dann 2 bis 4 Einheiten. (**D. R. P. 597 260** Kl. 12p vom 13/11. 1932, ausg. 19/5. 1934.) ALTPETER.

Schering-Kahlbaum Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Erwin Schwenk**, New York City, und **Friedrich Hildebrandt**, Hohen-Neuendorf b. Berlin), *Darstellung von Hydrierungsprodukten des Follikelhormons*, dad. gek., daß man die Red.-Prodd. des krystallin. Follikelhormons der Formel $C_{18}H_{21}O_2$ unter Bedingungen hydriert, bei denen der Benzolkern H aufnimmt. — Man hydriert z. B. mit Ni-Cu-Katalysator in A. bei 160—170° oder mit Pt-Oxyd in Eg. Man erhält z. B. ein harzartiges Prod. der Zus. $C_{18}H_{30}O_2$, das im Kapaunenkammtest sehr wirksam ist. (**D. R. P. 597 261** Kl. 12p vom 28/10. 1932, ausg. 19/5. 1934.) ALTPETER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Gewinnung des Östrushormons.* Harn trächtiger Stuten (1 l) wird zuerst mit HCl erwärmt, dann neutralisiert, worauf man in der w. Fl. 25 g Na-Stearat löst u. unter Rühren bei 80° soviel HCl zusetzt, daß die Fl. kongosauer reagiert. Nach Erkalten trennt man den Nd. ab. Durch Lösen in verd. A., Fällen der Fettsäuren mit $CaCl_2$ kann man das Hormon abtrennen. (**Schwz. P. 166 005** vom 31/1. 1933, ausg. 1/3. 1934. D. Prior. 19/3. 1932.) ALTP.

I. D. Riedel-E. de Haën Akt.-Ges., Berlin-Britz (Erfinder: **Friedrich Boedecker**, Berlin-Dahlem, und **Gustav Reverey**, Berlin-Steglitz), *Gewinnung von sexualhormonhaltigen Extrakten aus den Exkreten nicht säugender Warmblüter, insbesondere aus Guano* (I), dad. gek., daß man 1. diese Exkrete mit organ. Lösungsmm. extrahiert, worauf man gegebenenfalls aus dem Extrakt die darin enthaltenen Fettsäuren, Sterine, Sterinester u. dgl. auf übliche Weise entfernt, — 2. zunächst die Exkrete mit verd. wss. Alkali aufschließt, die alkal. Lsg. mit einem nicht wassermischbaren organ. Lösungsm. extrahiert, dann unter gleichzeitigem Ansäuern weiter extrahiert u. die beiden Extrakte für sich oder gemeinsam verarbeitet, — 3. aus den Extrakten gewonnene Rohprodd., wie die aus I erhältliche rohe *Harnsäure* (II), mit einem organ. Lösungsm. extrahiert. — Z. B. erhält man durch Extraktion von I mit Bzn. u. Nachverseifung mit alkoh. Alkali, Extraktion mit Ä., Lösen des Ä.-Extrakts in A. oder Aceton, Ausfrieren der Sterine ein Rohöl, welches das männliche u. das weibliche Geschlechtshormon enthält. Der I kann auch zunächst mit 3%ig. w. NaOH aufgeschlossen werden. — II oder frische Hühnerfaeces werden mit A. extrahiert. Im letzteren Falle wird der von A. befreite Extrakt mit $Ca(OH)_2$ oder NaOH verseift. (**D. R. P. 569 509** Kl. 12p vom 16/7. 1930, ausg. 2/3. 1934.) ALTPETER.

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Elmer Roberts**, Montclair, N. J., V. St. A., *Gaumenplatte*, bestehend aus einem Gemisch von polymerisiertem, zähem α-m-Styrol u. unpolymerisiertem Styrol. (**Can. P. 322 866** vom 7/4. 1931, ausg. 31/5. 1932.) SCHINDLER.

Rezsö Hejcmann, Budapest, *Herstellung einer Gold-Platinlegierung und einer Porzellanmischung für zahnärztliche Zwecke.* 100 (Teile) *Au*, etwa 15 *Ag*, etwa 10 chem. reines *Cu* u. etwa 12,5 *Pt* werden geschmolzen u. nach dem Abkühlen zu 0,5 mm starken Platten ausgewalzt. Aus diesem Material stellt man die Zahnkronen her. 6,5 (Teile) *Si*, 2 *Borax*, 1,65 W.-freies Na_2CO_3, 0,3 $NaNO_3$, 1,2 *Kryolith* sowie 0,5 *SnO* werden bei etwa 1000° 2 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die M. gepulvert. 10 Teile dieses Pulvers mischt man mit 0,50 Teilen weißen *Tons* u. 1 Teil als „Weißtrübmittel" im Handel erhältlichen Stoff. Die entsprechenden Farben erzielt man mittels verschiedener Metalloxyde, die mit der Pulvermischung in einer Mühle mit W. angeteigt, innerhalb 24 Stdn. fein vermahlen werden. Das feine Pulver wird mit W. oder Terpentin an-

geteigt, auf die Krone in einer Stärke von 0,2 mm aufgetragen u. bei etwa 750° gebrannt. (**Ung. P. 106 893** vom 28/7. 1930, ausg. 1/8. 1933.) G. KÖNIG.

George H. Killer, Vancouver, Brit. Columbia, Canada, *Plastisches Amalgam*, bestehend aus 100 (Teilen) Asphalt, 3 Bienenwachs, 2 Graphit, 15 Harz, 12 Öl. Ersparnis von Gold, Platin usw. für Zahnfüllungen. (**Can. P. 318 381** vom 20/5. 1931, ausg. 29/12. 1931.) SCHINDLER.

Gehes Codex der pharmazeutischen und organotherapeutischen Spezialpräparate <einschl. d. Sera, Impfstoffe, Cosmetica ...> 6. Aufl. Nachtr. 1. Dresden: Schwarzeck-Verl. 1934. (264 S.) gr. 8°. M. 4.—.

G. Analyse. Laboratorium.

C. J. Lyon, *Schema für Verdünnungen im Laboratorium.* Vf. beschreibt die Anwendung der Mischungsregel zur Berechnung der Mengenverhältnisse von Ausgangslsg. u. Lösungsm. aus der Konz. der Ausgangslsg. u. der gewünschten Konz. (Science, New York [N. S.] **79**. 60. 19/1. 1934. Dartmouth Coll.) R. K. MÜLLER.

S. D. Beskow, *Berechnung von Säuregemischen nach einem graphischen Verfahren.* Auf Grund einfacher mathemat. Ableitungen u. an Hand zahlreicher Beispiele wird gezeigt, wie man auf graph. Wege feststellt, in welchen Verhältnissen 2 oder 3 Säurelsgg. bekannter Konz. zusammengemischt werden müssen, um ein bestimmtes Säuregemisch zu erhalten. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **10**. Nr. 8. 69—74. Okt. 1933. Gorkow, chem.-technolog. Inst.) GURIAN.

Walter Grundmann, *Zum Problem der Schaffung exakt anzeigender gefärbter Flüssigkeitsthermometer zeitlicher Konstanz.* (Vgl. C. **1934**. I. 1079.) Zunächst werden diejenigen Fehlerquellen in ihren qualitativen u. quantitativen Auswirkungsmöglichkeiten behandelt, mit denen die heutigen Fl.-Thermometer im Vergleich mit den Hg-Thermometern zusätzlich behaftet sind u. die sie diesen gegenüber unterwertig machen. Sodann werden Vers.-Ergebnisse mit Thermometern wiedergegeben, die mit einer besonders behandelten roten Fl. beschickt waren u. aus denen die Folgerung gezogen werden kann, daß die Herst. dauerhaft eichfähiger, exakt anzeigender Fl.-Thermometer für den Meßbereich von +250° bis —120° gelungen ist. (Z. techn. Physik **15**. 119—26. 1934. Breslau.) RÖLL.

Guido Sartori, *Untersuchungen über kryoskopische Technik.* Vf. beschreibt einen in Anlehnung an HOVORKA (C. **1925**. II. 898) konstruierten App. für Messungen der Gefrierpunktserniedrigung, der sich besonders auch für Lsgg. mittlerer Konz. eignet. Der App. besteht aus 2 Dewargefäßen (Rührung mit vorgetrockneter, auf 0° gekühlter Luft, Temp.-Messung mit Cu-Konstantanthermoelementen), die sich in einem durch doppelten Zn-Blechmantel isolierten Cu-Blechkasten befinden. Einzelheiten sind im Original ausführlich wiedergegeben. — Die mit dem App. bestimmte molekulare Gefrierpunktserniedrigung von K-Molybdänchinat u. K-Wolframchinat (vgl. C. **1934**. II. 214) beträgt für die erstere Verb. $t = 5{,}547 - 2{,}318\sqrt{m}$, für die letztere $t = 5{,}521 - 1{,}781\sqrt{m}$, wobei m die molare Konz. bedeutet. Im Vergleich mit der Theorie zeigen diese Salze einen zu hohen Ionisationsgrad, der mit Zunahme der Konz. zu wenig abnimmt. (Gazz. chim. ital. **64**. 21—32. Jan. 1934. Pisa, Univ., Inst. f. physik. Chemie.) R. K. MÜ.

Harold C. Hodge und **J. Harold Mc Kay**, *Die „Mikrohärte" der Mineralien der Mohsschen Skala.* Ein „Mikrohärteprüfer" wird beschrieben u. abgebildet, dessen Arbeitsweise darauf beruht, daß die Breite eines von einer Diamantspitze hervorgerufenen Strichs mkr. ausgemessen wird. Mit dieser Vorrichtung werden die Mineralien der MOHSschen Härteskala geprüft. Talk hat auf der Spaltfläche die Härte 1 u. senkrecht dazu die Mikrohärte 20 bis 21,5°. Bei Selenit schwankt sie je nach den Flächen zwischen 10 u. 56,6. Bei Calcit liegen die Werte zwischen 126 u. 135. Fluorit hat die Mikrohärte 143, Apatit 408—517, Orthoklas 917, Quarz 2700, Topas 3420 u. Corund (Sapphir) 4980 bis 5270. — Die Vorr. eignet sich besonders dazu, um Härteunterschiede bei Änderungen der Zus., bei verschiedener Orientierung der Krystalle festzustellen u. zur Best. der Mineralien. (Amer. Mineralogist **19**. 161—68. April 1934.) ENSZLIN.

A. E. Alexander, *Vorsicht beim Gebrauch der Borgströmschen Flüssigkeiten mit Bleiglasprismen.* Beim Gebrauch der BORGSTRÖMschen Fll. mit Bleiglasprismen im Refraktometer bildet sich auf den Prismen ein weißer unl. Überzug, welcher nur durch Abschaben u. Nachpolieren entfernt werden kann. Man benutzt in diesem Falle besser

Prismen aus Hartglas, welche nicht angegriffen werden. (Amer. Mineralogist **19**. 181. April 1934.) ENSZLIN.

G. Wolfsohn, *Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. V. Ein Interferometer für Dispersionsmessungen im Schumanngebiet.* (IV. vgl. C. **1934**. II. 202.) Vf. beschreibt ein Interferometer nach JAMIN-MACH mit Flußspatoptik, bei dem der opt. Strahlengang ganz im Vakuum verläuft, u. das in Verb. mit einem Vakuumflußspatspektrographen für Dispersionsmessungen im SCHUMANN-Gebiet geeignet ist. Vorläufige Messungen der anomalen Dispersion an der Hg-Linie 1850 Å liefern $f = 1,3 \pm 0,15$. (Z. Physik **85**. 366—72. 1933. z. Z. Utrecht.) ZEISE.

A. H. Pfund, *Anomale Dispersion durch Beugung.* Mit Hilfe eines in eine lichtabsorbierende Schicht geritzten Schlitzes werden Beugungsbanden mit einem schwarzen Minimum erzeugt. Da diese Banden im Gebiet der starken Absorption am besten erscheinen, so kann man hiermit leicht die anomale Dispersion eines Anilinfarbstoffes im Absorptionsgebiet verfolgen. Dies Verf. wird zur Unters. der Dispersion in Goldfolien verwendet. (J. opt. Soc. America **24**. 121—24. Mai 1934. Johns Hopkins Univ.) ZEISE.

George R. Harrison, *Neuere Fortschritte auf dem Gebiet der photographischen Photometrie.* Übersicht über neuere Arbeiten über Lichtschwächung durch Sektoren u. Keile, über homochromat. u. heterochromat. Photometrie, UV-Photometrie, Densitometer u. Mikrophotometer, speziell im Hinblick auf Spektrographie u. Spektrophotometrie. Umfassende Literaturzusammenstellung. (J. opt. Soc. America **24**. 59—72. März 1934. Massachusetts, Inst. of Technol.) RÖLL.

J. Brentano, A. Baxter und **F. W. Cotton**, *Photographische Photometrie unter Verwendung der Lichtzerstreuung.* Vff. entwickeln eine photometr. Methode der Schwärzungsmessung von photograph. Schichten, bei der nicht, wie bei der n. Photometrie, die Absorption der geschwärzten Stellen gemessen wird, sondern das von den Ag-Körnern diffus abgestreute Licht. Vff. wenden diese Methode zur Prüfung der Frage an, ob sich für Röntgenstrahlen ein Schwellenwert der photograph. Schicht finden läßt. Das Verf. setzt Proportionalität zwischen Röntgenbelichtung u. Streuung der entwickelten Schicht voraus. Vff. untersuchen das Verh. verschiedener Ag-Halogenidschichten in dieser Hinsicht u. finden bei schwacher Belichtung in der Tat sehr angenäherte Proportionalität zwischen Belichtung u. Streuung. Es wird weiterhin das Streuvermögen der entwickelten Schichten in Abhängigkeit von Korngröße u. Wellenlänge des gestreuten Lichtes untersucht. Ein von den Vff. konstruiertes Mikrophotometer wird beschrieben. Es hat innerhalb des Gebietes, in dem lineare Abhängigkeit der Streuung von der Belichtung besteht, eine Meßgenauigkeit von 0,2%. Es lassen sich damit noch sehr geringe Schwärzungen ausmessen, die absorptionsphotometr. nicht mehr meßbar sind. Es gelingt damit auch die Feststellung, daß ein photograph. Schwellenwert für Röntgenstrahlen nicht existiert. Weitere Anwendungsgebiete der Methode sind Photometrie der Röntgenspektra u. LAUE-Diagramme. (Philos. Mag. J. Sci. [7] **17**. 370—97. Febr. 1934. Manchester, Univ.) RÖLL.

A. Langseth und **E. Walles**, *Eine Fehlerquelle bei der Photometrie.* Bei Verwendung eines breiten Photometerspaltes entsteht nicht nur ein Fehler bzgl. der maximalen Schwärzung einer Spektrallinie auf der Platte, sondern auch ein Fehler bzgl. der integralen Intensität der Linie, der sich vor allem bei der Ausmessung von Bandenspektren bemerkbar machen kann. Vff. schätzen diesen Fehler für verschiedene Schwärzungsgrade u. Halbwertsbreiten durch graph. Integration ab u. geben eine Näherungsformel zur Berechnung an. (Nature, London **133**. 210. 10/2. 1934. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik u. chem. Lab. d. Univ.) ZEISE.

A. Couder, *Astigmatische Abbildung in Spektrographen, die durch Neigung der Linsen erzielt wird.* In stigmat. abbildenden Spektrographen geben punktförmige Lichtquellen ein schmales Spektralband, das für photometr. Auswertung ungünstig ist. Statt durch Zylinderlinsen Astigmatismus zu erzeugen, empfiehlt Vf. diesen durch Neigung der Linsen herzustellen. Der verschiedenartige Einfluß von Kollimator- u. Kameralinse wird diskutiert u. die prakt. Ausführung bei einem UV-Spektrographen beschrieben. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **197**. 1199—1201. 20/11. 1933. Paris.) BRAU.

Giorgio Piccardi, *Über die verschiedene spektrographische Empfindlichkeit eines Elements für sich allein und in Mischung mit anderen.* Die von GAZZI (C. **1933**. I. 3975) beobachtete Intensitätsverminderung von Spektrallinien eines Elements bei Zusatz anderer Elemente ist dadurch zu erklären, daß diese Linien dem ionisierten Atom zugehören u. daß das zugesetzte Element eine niedrigere Ionisationsspannung aufweist.

Die Zurückdrängung von Linien hoher Anregungsspannung durch Zusatz eines Elements von niedriger Ionisationsspannung ist im übrigen bekannt. (Ann. Chim. applicata **24**. 35—36. Jan. 1934. Florenz, Univ., Inst. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

W. Seith und **E. Hofer**, *Beiträge zur quantitativen optischen Spektralanalyse.* Nach der Methode der homologen Linienpaare von GERLACH u. SCHWEITZER werden Tabellen für die quantitative opt. Spektralanalyse zum Nachweis von Ni in Pb, Pb in Sn, Mg in Pb u. Ca in Pb aufgestellt. Zum Nachweis von Cu in Pb, Pb in Cd u. Cd in Pb, wo jene Methode nicht anwendbar ist, wird ein anderes Verf. ausgearbeitet, bei dem die Schwärzungen bestimmter Linien beider Legierungskomponenten mit Hilfe des Photometers verglichen werden. Dies Verf. liefert reproduzierbare Ergebnisse. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**. 313—22. Juni 1934. Freiburg i. Br., Univ., Inst. f. physikal. Chemie.) ZEISE.

A. Pfeiffer und **G. Limmer**, *Spektralanalyse von Metallen.* II. *Quantitative Analyse.* Inhalt: Absol. Methode der letzten Linien. Vergleich mit Standardlegierungen oder -lsgg. Methode der homologen Paare. Photometrierung. Allgemeine Literatur. (Arch. techn. Mess. **3**. T 6—T 7. 4 Seiten. [V 721—2]. Jan. 1934. Berlin; München.) SKAL.

R. Breckpot, *Die Anwendung der quantitativen Spektralanalyse auf metallurgische Probleme.* Die Spektralanalyse ist für die örtlich begrenzte Analyse einer Probe anwendbar, wenn das feste Metall als Elektrode benutzt wird. Es können auf diese Weise die chem. Natur von Einschlüssen u. Verunreinigungen festgestellt u. Steigerungen in ihrem Verlauf verfolgt werden. Ist jedoch keine punktförmige Analyse erwünscht, sondern das Durchschnittsresultat einer Probe, so wird die metall. Probe gel., die Lösung verdampft u. der Rückstand im elektr. Bogen geprüft. Durch Kombination der Spektralanalyse mit den chem. u. elektrolyt. Verf. der Trennung u. Konz. können Spuren quantitativ festgestellt werden, die mit den üblichen Verff. überhaupt nicht merkbar sind. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 597—601. April 1934. Louvain, Lab. für Spektrochemie an der Univ.) GOLDBACH.

W. Kroll, *Was kann der Metallhüttenmann vom Spektrographen erwarten?* Überblick über App. u. Methoden der Spektrographie u. die Grenzen ihrer Anwendung in der Metallunters. Als Hauptanwendungsgebiete ergeben sich Unters. von reinen Metallen, Ermittlung seltener Metalle (z. B. Ga, Ge, Re, In, Tl) u. Unters. von Materialfehlern. (Metall u. Erz **31**. 201—04. Mai 1934. Luxemburg.) R. K. MÜLLER.

Robert Jaeger, *Über einige Grundbegriffe der Röntgenmeßtechnik.* Die Bedeutung der grundlegenden Begriffe u. ihr Zusammenhang mit der Meßtechnik wird zusammenfassend (für monochromat. u. heterogene Strahlung getrennt) besprochen. (Z. techn. Physik **15**. 39—42. 1934. Berlin-Friedenau.) SKALIKS.

Hermann Behnken und **Ludwig Graf**, *Ein Röntgendosismesser für Prüfzwecke.* Es wird ein neuer Dosismesser beschrieben, der aus 4 wesentlichen Teilen besteht: 1. Einfaches Fadenelektrometer. 2. Satz von auswechselbaren Ionisationskammern. 3. Zwei Uranstromnormale (Luftkondensatoren, deren Platten mit einer dünnen Schicht von U-Oxyd überzogen sind). 4. Zwei Luftkondensatoren. Diese Bestandteile sind mit den erforderlichen Hilfseinrichtungen in einem durch 4 mm Pb gesicherten Gehäuse (12×15×27 cm) vereinigt. In einem entsprechenden Gehäuse sind 2 Anodenbatterien, 2 Westonelemente, 1 Voltmeter u. a. untergebracht. Beide Einheiten werden durch ein Kabel von 1 m Länge verbunden. Gesamtgewicht 23 kg. Über die Arbeitsweise u. Kontrolle des Gerätes vgl. das Original. Der Hauptvorteil des App. besteht darin, daß alle in der Prüfpraxis vorkommenden Dosisleistungen gleich gut gemessen werden können. (Physik. Z. **35**. 317—20. 15/4. 1934. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanst.) SKALIKS.

Joseph R. Branham, *Fehler bei der Gasanalyse, die auf Gasverluste durch Lösung der Gase in den Gummiverbindungen und in den Hahnfetten zurückzuführen sind.* Es wird auf die Fehler hingewiesen, die bei der volumetr. Gasanalyse durch die Löslichkeit gewisser Gase in den Gummiverbb. u. Hahnfetten entstehen u. ihre mögliche Größe experimentell festgestellt. Die Fehler können beträchtlich werden bei hohen Konzz. an CO_2, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_8, C_3H_6 u. C_4H_{10}. Es wird ein Verf. zur annähernden Korrektion dieser Fehler mit Hilfe eines Blindvers. vorgeschlagen, bei dem nicht nur die durch Lsg. des CO_2 bzw. der C—H-Verbb. verursachten Verluste, sondern auch evtl. Verunreinigungen des Analysenmaterials durch andere, von den Gummiverbb. bzw. Hahnfetten abgegebene Gase, die von diesen bei einem vorhergehenden Vers. aufgenommen worden sind, zutagetreten. Die Genauigkeit der Resultate wird zwar durch diese Korrektur verbessert, sie läßt aber bei Ggw. sll. Gase, wie C_3H_6 u. C_4H_{10}

noch zu wünschen übrig. (Bur. Standards J. Res. **12**. 353—62. März 1934. Washington.) WOECKEL.

H. W. Frevert und **E. H. Francis**, *Verbesserter Analysenapparat für Kohlenoxyd in Luft.* Die von KATZ u. FREVERT (C. **1928**. II. 1511) beschriebene Apparatur wurde verbessert durch Einführung eines gekörnten Trockenmittels für die Luft statt der früher verwendeten Schwefelsäure. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**. 226—28. 15/5. 1934. New York, N. Y., Holland Tunnel Ossias.) J. SCHMIDT.

L. W. Winkler, *Halbmikroverfahren zur Bestimmung des in die Luft gelangten Kohlenoxyds.* Das Verf. beruht auf der bekannten Tatsache, daß CO aus $PdCl_2$-Lsgg. Pd ausscheidet. Das metall. Pd wird mit überschüssigem Br in $PdBr_2$ verwandelt u. der Br-Überschuß bromometr. zurücktitriert (C. **1916**. I. 268). Ausführliche Arbeitsvorschrift. Das Ergebnis ist am genauesten, wenn die Luftprobe etwa 0,1% CO enthält. Zur Ausschaltung des H_2-Fehlers muß der gefundene CO-Wert mit einem empir. festgestellten Faktor umgerechnet werden. Reines Methan stört nicht. Vorschrift zur Schätzung des CO-Geh. der Luft bis zu 0,02% herab. (Z. analyt. Chem. **97**. 18—27. 1934. Budapest.) ECKSTEIN.

H. Schildwächter, *Über die Bestimmung der Konzentration von Dampf-Luftgemischen nach einer optischen Methode.* Die Wirkungsweise des Gasinterferometers von HABER u. LÖWE mit 1 m langer Gaskammer wird beschrieben u. Messungen der Brechungsdifferenz zwischen einem Vergleichsgas u. dem zu untersuchenden Gasgemisch durchgeführt. Mit dem Instrument ist eine genaue Ermittlung von Dampf-Luftgemischen möglich, z. B. Bzl., Bzn., Hexan, A., auch läßt sich nach dem Brechungsexponent die Provenienz des Bzn. feststellen. Die Analysenberechnungen sind in einem Beispiel angegeben, sowie tabellar. die Vers.-Resultate. (Petroleum **30**. Nr. 11. 1—5. 14/3. 1934.) K. O. MÜLLER.

H. W. Gonell, *Staubmengenmessung in der freien Atmosphäre, Luft von Arbeitsräumen usw.* (Vgl. C. **1934**. I. 3238.) Übersicht mit Abbildungen u. Literaturverzeichnis. (Arch. techn. Mess. **3**. T 43—44. 4 Seiten. [V 1286—4]. April 1934. Berlin.) SKAL.

Elemente und anorganische Verbindungen.

H. Wölbling, *Nachweis und Bestimmung kleiner Gehalte von Platinmetallen.* Os u. Ru werden zweckmäßig durch Verflüchtigung der Tetroxyde abgetrennt, im Destillat Os durch Erhitzen mit Thioharnstoff u. HCl unter Zusatz von $SnCl_2$ an der tiefen Rotfärbung nachgewiesen (Erfassungsgrenze 10^{-6} g/ccm), u. Ru durch Thiocarbamid oder an der blauen Farbrk. mit Rubeanwasserstoff ermittelt. Lsgg., die Pt, Pb u. Rh enthalten, geben mit $SnCl_2$ Färbungen, die erst analyt. verwendbar sind, wenn man sie oder ihren Essigesterauszug mit NH_3 behandelt u. wieder ansäuert; man erhält dann Pt u. Rh als Ä.-l. Farbrkk., während Pd als Grünfärbung nicht aus der wss. Phase ausgeschüttelt werden kann. Rh in Ggw. von Pt ist an der Rotfärbung mit Alkalijodid zu erkennen. Ir läßt sich an der Braunfärbung der salzsauren Lsg. beim Behandeln mit Cl-W. feststellen. Arbeitsvorschrift zur colorimetr. Best. der einzelnen Metalle. Über die Adsorption der Pt-Metalle (außer Ir) durch akt. Kohle vgl. C. **1933**. I. 196. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 773—76. 9/5. 1934. Berlin, Techn. Hochschule, Abt. für Bergbau.) ECKSTEIN.

Raleigh Gilchrist, *Eine Methode zur Trennung des Rutheniums von Platin, Palladium, Rhodium und Iridium.* Unter Benutzung seiner Methode zur quantitativen Fällung des Ru als Hydroxyd u. dessen Best. als Metall (Bur. Standards J. Res. **3** [1929]. 993) hat Vf. ein Best.-Verf. für Ru bei Ggw. von Pt, Pd, Rh u. Ir ausgearbeitet. Os ist vorher aus der 40 Vol.-% HNO_3 enthaltenden Lsg. durch Dest. zu entfernen (C. **1931**. II. 881). Die zurückbleibende Lsg. wird auf dem Dampfbad unter Zusatz von 5 bis 10 ccm HCl (1,18) wiederholt eingedampft, bis keine Stickoxyde mehr entweichen. Die HCl-saure Lsg. wird dann verd., mit 10 ccm H_2SO_4 (1,84) versetzt u. bis zur Entw. von H_2SO_4-Dämpfen eingedampft. Die Lsg. u. etwa abgeschiedenes metall. Pt werden in den auch für die Os-Dest. benutzten Dest.-App. überführt u. mit W. auf 100 ccm aufgefüllt. Dann fügt man 100 ccm 10%ig. $NaBrO_3$-Lsg. hinzu, erhitzt zum Sieden u. dest. 2 Stdn. unter Durchleiten eines Luftstromes. Die drei hintereinander geschalteten Vorlagekolben sind mit 150 ccm bzw. je 50 ccm HCl (1 : 1), die mit SO_2 frisch gesätt. ist, beschickt. Die vereinigten Absorptionslsgg. werden bis auf einen feuchten Rückstand eingedampft, der mit 10 ccm HCl 30 Min. digeriert, dann unter Zugabe von 50 ccm W. in der Siedehitze gel. wird. Zur Trennung von etwa vorhandenen geringen SiO_2-Mengen wird die Lsg. filtriert u. das Filter mit HCl (1 + 99) ausgewaschen. Zu der auf 200 ccm

verd. Lsg. fügt man in der Siedehitze eine filtrierte 10%ig. $NaHCO_3$-Lsg. hinzu, bis ein Nd. fällt u. die Lsg. einen p_H-Wert von 6 (Umschlag von zugesetztem Bromkresolpurpur von gelb nach blau) erreicht hat. Nach 5 Min. langem Kochen wird der Nd. filtriert, das Filter zunächst mit einer 1%ig. h. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. u. dann mit einer k. 2,5%ig. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gewaschen. Das Filter wird im Porzellantiegel langsam verascht, der Rückstand in Luft u. dann in H_2 stark geglüht. Darauf wird er mit h. W. gewaschen, filtriert, wie zuvor geglüht u. das Ru als Metall gewogen. Die Fehler lagen bei 5 Analysen mit Ru-Mengen von 0,1140 bis 0,1446 g zwischen — 0,0002 bis + 0,0001 g. (Bur. Standards J. Res. **12**. 283—90. März 1934. Washington.) WOECKEL.

Raleigh Gilchrist, *Methoden für die Trennung und die gravimetrische Bestimmung von Platin, Palladium, Rhodium und Iridium.* Die Trennung des Pt von Pd, Rh u. Ir erfolgt durch Fällung der drei Metalle als Dioxydhydrate. Zu diesem Zweck wird zu der kochenden, schwach HCl-sauren Lsg. der Chloride 10%ig. $NaBrO_3$-Lsg. u. darauf 10%ig. $NaHCO_3$-Lsg. gegeben, bis ein bleibender, schwarzer Nd. entsteht. Die Fällung ist bei einem p_H-Wert von 6 quantitativ. Nach dem Filtrieren wird der Nd. auf dem Filter oder im Goochtiegel mit HCl, evtl. unter Zugabe von etwas HNO_3, wieder gel. u. die Fällung der Dioxydhydrate wiederholt. Zweimalige Fällung genügt zur quantitativen Trennung des Pt von den drei anderen Metallen. Im Filtrat wird das Pt nach Zers. des Bromats mit H_2S als Sulfid gefällt u. nach Filtration u. Glühen als Metall gewogen. Die Trennung des Pd von Ir u. Rh erfolgt nun durch Fällung des Pd mit Dimethylglyoxim in der Lsg. der Dioxydhydrate in verd. HCl. Der entstehende Nd. wird filtriert, getrocknet u. gewogen. Die Trennung von Ir u. Rh wird nach dem C. **1933**. I. 466 angegebenen Verf. durchgeführt. Die nach den beschriebenen Methoden erhaltenen Resultate werden eingehend diskutiert u. auf Fehlerquellen hingewiesen. Näheres im Original. (Bur. Standards J. Res. **12**. 291—303. März 1934. Washington.) WOECKEL.

N. J. Ugnjatschew, *Elektrolytische Analyse von Bronzen und Messing.* Zur Analyse von Legierungen, die *Cu, Zn, Sn, Ni* u. *Pb* enthalten, wird folgende Methode vorgeschlagen: Die Sn-Bestimmungsmethode beruht auf der Löslichkeit der Metazinnsäure in Oxalsäure, wobei sich eine l. komplexe Sn-Verb. bildet, aus der das Sn elektrolyt. abgeschieden werden kann. Die Einwaage (0,2—0,3 g) wird mit 10 ccm HNO_3 (D. 1,4) auf dem Sandbade bis zum Aufhören der Stickoxydentw. behandelt. Nach dem Abkühlen wird durch ein dichtes Filter filtriert, der Nd. mit 20%ig. h. NH_4NO_3-Lsg. 3—4 mal, darauf mit h. W. gewaschen u. das Filter mit Nd. zu einer Lsg. von 8 g Oxalsäure in 30 ccm W. zugegeben. Die Lsg. wird bis zur Auflösung der Metazinnsäure erhitzt u. filtriert. Zum Filtrat werden 20 ccm einer gesätt. NH_4-Oxalatlsg., sowie 1 g NH_4Cl zugegeben u. darauf bei 60° (bei 8 V Spannung u. 3 Amp. Stromstärke) elektrolysiert. — Das Filtrat von der Zinnsäure wird auf 200 ccm verd. u. zur Best. von Cu, Pb, Zn u. Ni je 100 bzw. 50 ccm aus dem Meßkolben entnommen. Nach Zusatz von HNO_3 wird die auf 100—120 ccm verd. Lsg. bei 6 V u. 1,5 Amp. bei 30° elektrolysiert. Dabei scheidet sich das Cu an der Kathode u. das Pb als PbO_2 an der Anode ab. — Zur Best. des Zn in Ggw. von Ni wird die Lsg. nach Abscheidung des Cu u. Pb mit 3—5 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) vorsichtig bis zur Entw. von dichten, weißen Dämpfen eingedampft, darauf mit 30 ccm W. verd., 2,5—3 g Weinsäure zugesetzt u. bis zur Auflösung der Salze erhitzt. Darauf wird mit 20%ig. NaOH-Lsg. neutralisiert u. nach Zusatz von weiteren 20 ccm der NaOH-Lsg. das Zn bei 2,8 V u. 1,5 Amp. elektrolyt. abgeschieden. Nach der Zn-Abscheidung wird die Lsg. mit H_2SO_4 schwach angesäuert u. mit NH_4OH neutralisiert. Darauf mit einem Überschuß von 15 ccm NH_4OH bei 3,5 V u. 1 Amp. bei 60° elektrolysiert. —Zur P-Best. werden 0,5 g der Einwaage in 5 ccm HNO_3 u. 5 g Weinsäure in 20 ccm W. gelöst, darauf mit 50 ccm W. verd., mit NH_4OH neutralisiert u. mit HNO_3 in geringem Überschuß versetzt. In der Lsg. wird die Phosphorsäure mit NH_4-Molybdat bestimmt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] **3** (65). 500—04. 1933. Ukrain, Inst. für angewandte Chem.) KLEVER.

Organische Substanzen.

Eero Tommila, *Zum Nachweis von einfachsten Oxyaldehyden und -ketonen mit Hilfe von Farbreaktionen.* Vf. hat die Farbrkk. des *Glykolaldehyds, Glyoxals, Glycerinaldehyds* u. *Dioxyacetons* mit *Naphthoresorcin* näher untersucht. Die Substanz wird mit ca. 5 ccm konz. HCl u. etwas Naphthoresorcin einige Min. im sd. W.-Bad erhitzt, nach Erkalten mit gleichem Vol. W. verd., Fl. mit Farbstoffnd. von an den Wänden haftendem Harz abgegossen u. ausgeäthert. — *Glykolaldehyd*: Graugrüne Flocken.

Äth. Lsg. blaugrün, stark blau fluorescierend. Farbstoff in Chlf. fast unl. Erfassungsgrenze ca. 0,01 mg. — *Glyoxal*: Braunrote Flocken. Äth. Lsg. rot, stark blau fluorescierend. Farbstoff in Chlf. ll. Wird die äth. Lsg. auf verd. NaOH geschichtet u. geschüttelt, so färbt sich letztere tief kirschrot. Erfassungsgrenze ca. 0,005 mg. — *Glycerinaldehyd*: Erst grauer, dann graublauer Nd. Äth. Lsg. gelb, nicht fluorescierend. Farbstoff in Chlf. fast unl. Äth. Lsg. gibt mit NaOH braune Färbung. Wird aber das ursprüngliche Rk.-Gemisch mit NaOH alkalisiert, so färbt sich die Fl. blauviolett. Erfassungsgrenze ca. 0,01 mg. — *Dioxyaceton*: Rote, dann grauviolette Flocken. Äth. Lsg. gelb bis blaßviolett, nicht fluorescierend. Farbstoff in Chlf. fast farblos l. Mit NH_4OH oder weniger gut NaOH unbeständige violette Lsgg. Erfassungsgrenze ca. 0,01 mg. — Zur Erkennung der 4 Verbb. können auch ihre Farbrkk. mit *Resorcin*, *Orcin* u. *Phloroglucin* dienen, welche wie oben ausgeführt werden, aber weniger typ. sind. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **7**. B. 85—86. 1934. Helsinki, Univ. [dtsch.]) LINDENBAUM.

Eero Tommila, *Berichtigung zu meiner Mitteilung: „Zum Nachweis von einfachsten Oxyaldehyden und -ketonen mit Hilfe von Farbreaktionen."* (Vgl. vorst. Ref.) Berichtigung bzgl. einer Angabe von NEUBERG. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **7**. B. 90. 1934. [dtsch.]) LINDENBAUM.

G. N. Thomis, *Über eine acidimetrische Methode für die Bestimmung der Salicylsäure und ihrer Salze.* Auf Grund der Indicatoreigg. von Thymolblau wurde das folgende Verf. ausgearbeitet: Na-Salicylatlsg. wird mit konz. HCl angesäuert u. mit Ä. ausgeschüttelt. Nach der Abdest. des Ä. wird der Rückstand in A. aufgenommen, mit W. verd., mit Thymolblaulsg. versetzt u. mit NaOH titriert. Die anfänglich orangerote Farbe der wss.-alkoh. Lsg. wird nach Zusatz von 5—6 Tropfen Alkali (n/10) rein gelb. Diese Farbe bleibt so lange bestehen, als noch freie Säure vorhanden ist. Nach völliger Neutralisation schlägt die Farbe auf Zusatz einer Spur Alkali scharf in Hellgrün um; der Salicylsäuregeh. ist also mit großer Genauigkeit zu bestimmen. (Praktika **8**. 281 bis 286. 1933. [Orig.: dtsch., Ausz.: griech.].) HELLRIEGEL.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

W. L. A. Warnier, *Reinheitsforderung für destilliertes Wasser.* Es wird festgestellt, daß dest. W., das den Reinheitsvorschriften des Niederländ. Arzneibuches genügt, noch soviel CO_2 enthalten kann, daß beim Auflösen von $AgNO_3$ (1 : 20) eine Trübung entsteht. Vf. regt eine entsprechende Ergänzung der Vorschriften an. (Chem. Weekbl. **31**. 254—55. 14/4. 1934. Amsterdam, Lab. v. h. Kolon. Etabl.) R. K. MÜLLER.

R. Dietzel und **M. Siegert**, *Zur Prüfung der Arzneimittel auf die Arsenverunreinigungen mittels „Natriumhypophosphitlösung D. A.-B. 6"*. Krit. Unterss. der D. A.-B. 6-Verff. Für Prüfungen von Kohlehydraten, höherwertigen Alkoholen u. Verbb. organ. Herkunft wie Essig, Eg., verd. Essigsäure, NH_4Br, NH_4Cl, NH_4-Carbonat, NH_3-Fl., Milchsäure u. ihren Salzen, die ähnliche nicht durch As bedingte Färbungen geben, wird folgendes, auch colorimetr.-quantitativ auswertbare Verf. vorgeschlagen: Auf 100-ccm-Weithalsglas ein 1 cm weites Röhrchen befestigen, in diesem mit Pb-Acetatlsg. getränkte Watte, darüber mit $HgCl_2$-Lsg. getränkter Filtrierpapierstreifen, im Glas 1 g (ccm) Probe, 25 ccm W., 15 ccm 10%ig. HCl, 1—2 g Zn (As-frei), nach $^1/_4$ Stde. darf keine Gelb- oder Dunkelfärbung des $HgCl_2$-Papiers eingetreten sein (As). Bei Fe-Lactat der Mischung 0,5 g $SnCl_2$-Krystalle u. erst nach $^1/_4$ Stde. das Zn zusetzen. (Standesztg. dtsch. Apotheker [Apotheker-Ztg.] **49**. 357—59. 21/3. 1934.) DEGNER.

Axel Jermstad, *Über Bornträgers Reaktion und ihre Anwendung als Identitätsprobe für oxymethylanthrachinonhaltige Drogen und galenische Präparate.* Verss. zur Ermittelung des für jede Droge u. galen. Zubereitung günstigsten Verf. führten zu dem Vorschlage, eine benzol. oder äth. Lsg. (Einzelheiten hierüber vgl. Original) mit NH_3-Fl. zu mischen u. danach die Farbe der wss. Fl. zu beobachten. Folgende Farben wurden erhalten bei: Aloe (Kap.): rot; Cortex Frangulae: kirschrot; Cortex Rhamni Purshianae: gelbrot; Folia Sennae: dunkelrot; Rhizoma Rhei: rot; Extractum (Ex.) Aloes: rot; Ex. Frangulae: rot; Ex. Frangulae fluidum: kirschrot; Ex. Rhamni Purshianae fluidum: rot mit schwach gelblichem Schein; Ex. Rhei: kirschrot. (Sci. Pharmaceutica **5**. 29—30. 1934. Beilage zu Pharmaz. Presse.) DEGNER.

Ph. Horkheimer, *Über die Wertbestimmung von Nitroglycerinlösung.* Verschiedene Verff. wurden nachgeprüft. Das des D. A.-B. 6 gab gleichmäßige Werte, wenn die W.-Badtemp. nur genügend hoch, > 70—75°, am besten 100°, war. Das Verf. der Ph.

Succ. gab gleichmäßige Werte, wenn die — hier k. erfolgende — Verseifung nach Zusatz von 0,2 ccm konz. H_2O_2-Lsg. vorgenommen wurde. Das Verf. von SCHOORL (C. **1932**. II. 3756) erwies sich als nicht ungeeignet zur annähernden Best., aber umständlich u. Blindverss. unbedingt erfordernd. Folgendes Verf. der Fa. MERCK hat gegenüber dem des D. A.-B. 6 Vorteile: eine Mischung von 10 g der Lsg., 10 ccm alkoh. 0,5-n. Lauge, 50 ccm W. u. genau 0,25 ccm konz. H_2O_2-Lsg. $^1/_2$ Stde. erhitzen (W.-Bad, Rückfluß), dann 1 ccm Phenolphthaleinlsg. zusetzen u. mit 0,5-n. HCl h. auf Farblos titrieren, Sollverbrauch 5,7—5,5 ccm. (Pharmaz. Ztg. **79**. 353—54. 4/4. 1934. Nürnberg, Apoth. d. Städt. Krankenh.) DEGNER.

James C. Munch und **Amelia M. Ponce**, *Die biologische Wertbestimmung des Pikrotoxins und von Cocculus-indicus-Zubereitungen.* Die beschriebenen Verss. führten zu folgendem Verf.: An einer großen Anzahl von Mäusen (andere Tiere erwiesen sich als ungeeignet), die genügend lange Zeit unter gleichen Bedingungen lebten u. auf je 0,5 g genau gewogen wurden, wird in Gruppen zu je 5 Stück ermittelt, welche Gabe der Probe je kg Maus bei subcutaner Injektion die gleichen typ. Konvulsionen oder innerhalb einer Stde. 80%ig. Sterblichkeit bewirkt wie 5 mg Pikrotoxin. (J. Amer. pharmac. Ass. **23**. 98—104. Febr. 1934. Philadelphia, Pa., U. S. A., SHARP & DOHME.) DEGNER.

C. H. Hampshire, *Standardpräparate für biologische Wertbestimmungen.* Beschreibung der amtlichen Standardpräparate für Sera, Organpräparate, Vitamine, Digitalis u. Strophanthus. (Pharmac. J. **132** ([4] 78). 229—30. 3/3. 1934.) DEGNER.

L. W. Rowe, *Nationale Standards für Digitalistinktur unter besonderer Berücksichtigung der Standards der U. S. P. X. und B. P. 1932.* (Vgl. C. **1934**. I. 2620.) Die beschriebenen Unterss. ergaben, daß die Digitalistinktur der B. P. 1932 um reichlich 20% stärker ist als die der U. S. P. X., aber mit der kanad. übereinstimmt. (J. Amer. pharmac. Ass. **23**. 104—06. Febr. 1934. Detroit, Mich., U. S. A., Parke, DAVIS & Co.) DEGNER.

John B. M. Coppock and **John B. Coppock**, Volumetric analysis. 3 rd ed. London: Pitman 1934. (119 S.) 8°. 3 s. 6 d.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

F. A. Henglein, *Die chemische Industrie in der deutschen Volkswirtschaft.* Überblick über den Anteil der chem. Industrie u. ihrer Prod.-Gruppen an verschiedenen Wirtschaftszahlen auf Grund statist. Tabellen. (Chem. Fabrik **7**. 161—65. 16/5. 1934. Karlsruhe, T. H., Inst. f. chem. Technik.) R. K. MÜLLER.

Walter Büche, *Die Zerkleinerung auf rasch laufenden Mühlen.* Vf. entwickelt teils auf theoret., teils auf prakt. Grundlage als Forderung für den Betrieb u. Bau der Mühlen die Regelung der Aufprallgeschwindigkeit des Mahlgutes durch Wahl des Neigungswinkels der Schlagflächen unter Berücksichtigung der Luftströmung. Mit zunehmender Zerkleinerung nimmt der Widerstand der Körner gegen die Zerkleinerung zu. Im allgemeinen genügt Luftkühlung, um Kleben u. Explosionen zu vermeiden; bei stark klebendem Mahlgut ist anscheinend Wasserkühlung vorzuziehen. Bei weichen (insbesondere organ.) Stoffen kann Backen, Kugelbldg. usw. die Siebanalyse unmöglich machen u. geringe D. das Schlämmen u. Sichten erschweren, in diesem Falle kann Naßsiebung, mkr. Analyse oder Aufstrich in Suspensionen angewandt werden. (Chem. Fabrik **7**. 127—32. 18/4. 1934.) R. K. MÜLLER.

Walter Büche, *Der Zerkleinerungsvorgang auf Reibwalzenstühlen.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird der Zusammenhang zwischen Art u. Umfang der Zerkleinerung von festen Stoffen in Fll. u. dem Bewegungszustand der Fl. untersucht. Die durch das Geschwindigkeitsgefälle in der Paste erzeugten Schubkräfte bewirken erst von einem gewissen Mindestwert an eine Zerkleinerung, die Energie geringerer Schubspannungen wird in Wärme umgesetzt; die Größe der Mindestschubspannung ist nur von den Festigkeitseigg. des zu zerkleinernden Stoffes abhängig. Die Zerkleinerungsarbeit ist in jedem Vol.-Element, dessen Schubspannungen über dem Mindestwert liegen, dem Prod. aus der anteiligen Reibungsarbeit u. dem Vol.-Anteil des festen Stoffes proportional. Vf. gibt eine Einteilung der Pastenzerkleinerungsmaschinen u. Gleichungen zur Berechnung des Druckverlaufes, des Ballendruckes, der Mengenleistungen u. des

Leistungsbedarfs aus den Walzendurchmessern, den Drehzahlen, den Walzenabständen u. der Viscosität der Paste. Für die Erzielung von Zerkleinerungswrkgg. ergibt sich ein optimales Drehzahlverhältnis beider Walzen. Auch elast. Verformungen können berücksichtigt werden. (Beih. zu Angew. Chem. u. Chem. Fabrik Nr. 7. 11 Seiten. 1934 [Ausz.: Chem. Fabrik 7. 165—67.] Karlsruhe, T. H., Masch. Lab., u. Ludwigshafen/Rh. I. G. Farbenindustrie A. G.) R. K. MÜLLER.

L. Piatti, *Oberflächenentwicklung von Flüssigkeiten bei Gaswaschungen.* Physikal.-chem. Betrachtungen über den Absorptionsvorgang von Gasen in Fll., Besprechung der Bedeutung der Dampfdruckverhältnisse, der Viscosität u. Oberflächenspannung des Absorbens. Zusammenstellung von Waschvorr., Füllkörpern, Zusätzen zu Waschmitteln usw. unter Berücksichtigung deutscher Patente. (Kolloid-Z. **65**. 122—26. Okt. 1933. Berlin.) GURIAN.

G. T. Hollett, *Anwendung der Elektroabscheidung zur Nachreinigung von Hochofengas.* Besprechung der mechan. Einrichtungen in der Elektroabscheidungsanlage der ILLINOIS STEEL COMP. (Iron Steel Engr. **11**. 175—77. Mai 1934. South Chicago, Ill., Steel Comp.) SCHUSTER.

H. M. Pier, *Elektroabscheider zur Reinigung von gewaschenem Hochofengas.* Besprechung der in der Elektrogasreinigungsanlage der ILLINOIS STEEL COMP. benutzten Abscheiderformen. (Iron Steel Engr. **11**. 178—85. Mai 1934. Chicago, Ill., Res. Corp.) SCHUSTER.

Otto Heinrich Wagner, *Versuche über die Speicherung von Kohlenoxyd.* Es werden die Literaturwerte für die Löslichkeit von CO in organ. Lösungsmm. zusammengestellt u. eigene Verss. bei 100 at u. 20° in Äther, Pentan, Bzl.-A. 1 : 1, Tetralin, Cyclohexanol, Methylnaphthalin u. Triäthanolamin mitgeteilt. In Ä. u. Pentan wurden Lösungskoeff. von etwa 0,5 erhalten. In den übrigen Stoffen war die Löslichkeit weit schlechter. Adsorptionsverss. unter hohen Drucken an Kohle, Silicagel u. Chabasit ergaben mit A-Kohle bis 100 at eine vermehrte CO-Füllung der Bomben als mit leeren Bomben. In einem 2. Teil werden Speicherungsverss. durch Bldg. von Kohlenoxydcuprohalogeniden mitgeteilt, die sich mit der C. **1932**. I. 263 referierten Arbeit decken. (Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **11**. 287—304. 1934. Mühlheim [Ruhr], Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. SCHMIDT.

N. V. Octrooien Maatschappij „Activit", Dordrecht, Holland, *Reinigen von Flüssigkeiten* unter Verwendung von *akt. Kohle*, als Zwischenschicht in Sand eingebettet oder mit Sand gemischt. (**E. P. 406 104** vom 25/11. 1932, ausg. 15/3. 1934. Holl. Prior. 25/11. 1931.) M. F. MÜLLER.

John Skogmark und **March F. Chase**, New York, N. Y., *Reinigen von Gasen.* Die über 100° h. Gase, z. B. Röstgase, werden in einem Kühler unter Ausnutzung der Wärmeenergie zum Betrieb des Kühlers gekühlt, dann in einem Waschturm mit einer Absorptionsfl. unter Kühlung auf etwa 40° gewaschen, wobei sich die Fl. auf etwa 60° erwärmt, u. hierauf in einem 2. Waschturm mit einer größeren Menge Fl., die etwa 20° Temp. hat, nochmals gewaschen, sodann in einem 3. Turm mit einer etwa 5° k. Fl. nochmals gekühlt u. gewaschen. Die Waschfl. des 2. Turmes wird jeweils auf den 1. Turm aufgegeben. Das Verf. dient zum Auswaschen von As, F, Cl sowie aller in W. l. Verunreinigungen in Gasen. Vgl. auch noch A. P. 1 821 064; C. **1931**. I. 3241. (**A. P. 1 954 366** vom 30/6. 1927, ausg. 10/4. 1934.) HOLZAMER.

George Duncan Galloway Cribb und **William Henry Whitby**, London, England, *Herstellung fester Kohlensäure.* In einer mit einem Preßstempel versehenen geschlossenen Kammer wird eingeleitete fl. CO_2 soweit entspannt, daß ein Gemisch von fl. u. fester CO_2 entsteht. Die gasförmige CO_2 wird durch ein Ventil am oberen Teil abgelassen. Der Stempel wird nun nach abwärts bewegt, um die M. so stark wie möglich zusammenzudrücken, wobei gasförmige CO_2 am unteren Teil der Kammer ständig abströmen kann. Der Boden der Kammer ist als Druckstempel ausgebildet, dessen Druck von dem oberen Stempel je nach der gewünschten Pressung des CO_2-Eisblocks überwunden wird, so daß der Block dann ohne weiteres am Boden der Kammer herausgedrückt wird. Vgl. hierzu noch E. P. 314 371; C. **1930**. I. 4243. (**E. P. 408 458** vom 5/5. 1933, ausg. 3/5. 1934.) HOLZAMER.

Houdry Process Corp., Dover Green, Del. (Erfinder: **Eugene Houdry**, Frankreich), *Katalytisches Material*, bestehend aus Aluminiumhydrosilicaten mit einem Geh. an Fe_2O_3 von höchstens 3%. Der Geh. von Fe_2O_3 u. anderen Metalloxyden soll möglichst 10% nicht übersteigen. Das Material besteht z. B. aus 76,0% SiO_2, 16,8% Al_2O_3,

1,6% Fe_2O_3, 2,4% CaO u. 1,3% MgO. Das katalyt. Material wird z. B. in Form von Ringen benutzt. (**Austr. P. 11 466/1933** vom 22/2. 1933, ausg. 15/2. 1934. A. Prior. 23/3. 1932.) HORN.

Intermetal Corp., New York, übert. von: **Leslie G. Jenness**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Mangandioxyd.* Zur Herst. von katalyt. wirksamem MnO_2 wird ein Mn-haltiges Erz, welches Mn in größerer Valenz als 2 enthält, mit Methanoldämpfen reduziert, wobei sich Verbb. bilden, die 2- u. 4-wertiges Mn enthalten. Das 2-wertige Mn wird mit HNO_3 gel. Der Rückstand wird gewaschen, filtriert u. getrocknet. Der Katalysator dient z. B. zum Oxydieren von CO. (**A. P. 1 937 488** vom 1/10. 1932, ausg. 28/11. 1933.) HORN.

Houdry Process Corp., Dover, V. St. A., *Wiederbelebung von Katalysatoren für Gasreaktionen.* Die Wiederbelebung der Katalysatorenmasse, die für Oxydations- oder Reduktionsrkk. dient, geschieht mit Gasen, die zwecks Beschleunigung der Regeneration in Röhrchen, die in Form von perforierten Ringen oder Kränzen in der Katalysatorenmasse angeordnet sind, im verteilten Zustand an verschiedenen Stellen zugeleitet werden. 1 Zeichnung. (**Tschechosl. P. 45 552** vom 17/8. 1929, ausg. 10/11. 1933. F. Prior. 24/10. 1928.) HLOCH.

Albrecht Schmidt, Die industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild und Erinnerungen an ihren Aufbau, nach 25 Vorlesgn. an d. Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt a. M. Berlin u. Leipzig: de Gruyter 1934. (XXXIX, 829 S.) gr. 8°. M. 10.—; Lw. M. 12.—.

III. Elektrotechnik.

J. Wallich, *Spitzenleistungen der deutschen elektrokeramischen Industrie.* Überblick über neuere Fortschritte der Isoliertechnik auf verschiedenen elektrotechn. Arbeitsgebieten. (Z. Ver. dtsch. Ing. **78**. 522—24. 28/4. 1934. Hermsdorf, Thür.) R. K. MÜ.

J. S. Preston, *Eine einfache Hochohm-Widerstandseinheit.* Kurze Beschreibung eines 105-Megohm-Widerstandes, bestehend aus 21 Siemens-„Karbowid"-Stäben, welche zur Erzielung guter Isolation auf einem Wachsblock befestigt sind. (J. sci. Instruments **11**. 94. März 1934. Teddington, The national Physical Laboratory, Electricity Department.) ETZRODT.

W. Graffunder, *Über Hochfrequenzwiderstände.* Vf. untersucht mit einer Überlagerungsanordnung die Kapazität von Hochfrequenzwiderständen. Als gut definierte Vergleichswiderstände dienen Platinschichten auf Glas, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt werden. — Dralowid- u. Silitwiderstände zeigen große Kapazitätsschwankungen. Etwas besser reproduzierbare Kapazitätswerte besitzen Nernststifte, deren Widerstand durch Änderung der Temp. in weiten Grenzen reguliert werden kann, jedoch treten auch hier noch Schwankungen um mehrere Zehntel Zentimeter auf. Die Kapazität von Fl.-Widerständen hängt von der Polarisationskapazität ab, u. diese von der Gasbeladung, Material, Größe der Elektroden, Art u. Konz. des Elektrolyten, Stromdichte, Frequenz. Durch Verwendung großer platinierter Platinelektroden läßt sich der Einfluß der Polarisationskapazität soweit verringern, daß die Gesamtkapazität des Widerstandes prakt. konstant werden kann. Für genaue Messungen ist jedoch auch hier Vergleich mit einwandfreien Widerständen erforderlich. (Ann. Physik [5] **19**. 689—706. 12/4. 1934. Frankfurt a. M., Physikal. Inst.) ETZRODT.

Vlessing & Co., Holland, *Zellen zur Elektrolyse, insbesondere des Wassers.* Bei gleichem Grundriß der Elektroden wird die wirksame Oberfläche der einen Elektrode gegenüber der der gegenpoligen Elektrode vergrößert, z. B. durch wellenförmige Gestaltung, oder verringert, z. B. durch Ausstanzen von Löchern. Bei Wahl des empir. festzustellenden günstigsten Verhältnisses der wirksamen Oberflächen, z. B. Anode zu Kathode wie 1 : 1,3, kann bei gleicher Zellenspannung die Strombelastung der Zelle erhöht werden. (**F. P. 762 580** vom 16/10. 1933, ausg. 13/4. 1934. Holl. Prior. 19/11. 1932.) BRÄUNINGER.

Bamag-Meguin, Akt.-Ges., Berlin, Deutschland, *Elektroden für elektrolytische Wasserzersetzer.* Um zur Herabsetzung der Überspannung eine rauhe Oberfläche auf den Elektroden zu erzeugen, wird auf diese eine aus kleinen Metallpartikeln bestehende, poröse Metallschicht mittels eines Metallspritzverf. aufgetragen, wobei beim Metallspritzen vorzugsweise mit stark oxydierender Flamme gearbeitet wird. — Für die

Erzeugung von 1 cbm H_2 wird der KW-Verbrauch um ca. 0,5 kWh verringert. (**Schwz.P. 166 781** vom 24/12. 1932, ausg. 2/4. 1934.) BRÄUNINGER.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin, *Herstellung von Wicklungen aus mit anorganischer Isolierung versehenen elektrischen Leitern*, dad. gek., daß 1. der mit einer anorgan. Isolierschicht versehene Leiter vor dem Wickeln mit einer elast., biegsamen Schutzschicht überzogen wird, die nach dem Wickeln des Leiters ohne Beschädigung der Isolierschicht, z. B. durch Erhitzen, entfernt werden kann; 2. über der anorgan. Isolierschicht eine Schutzschicht aus Kunstharz, z. B. ein Rk.-Prod. aus einem mehrwertigen A., z. B. Glycerin, u. einer mehrbas. Säure, z. B. Phthalsäure, mit oder ohne weiteren Zusätzen beispielsweise auf einer Lackdrahtmaschine aufgebracht wird u. die Schutzschicht nachträglich durch Backen der Wicklungen wieder entfernt wird. — 2 weitere Ansprüche. — Das Verf. verhindert das Abblättern der z. B. aus einem Metalloxyd bestehenden Isolierschicht beim Wickeln des Leiters. (**D. R. P. 595 260** Kl. 21g vom 17/7. 1932, ausg. 6/4. 1934. A. Prior. 25/7. 1931.) ROEDER.

Eduard Salomon Ali-Cohen, Holland, *Verfahren, um elektrische Leitungen und anderes nicht entflammbar zu machen.* Die Isolation der Leiter wird mit einer M. getränkt, welche 1. aus Borsilicat u. einem Metalloxyd, unter vorzugsweiser Beimengung von Caseinlsg. in NH_3 besteht; oder 2. es wird eine Mischung von ZnO u. Wasserglas mit einer $Al_2(SO_4)_3$-Lsg. behandelt, der gebildete Nd. mit einer Lsg. eines H_3BO_3-Salzes vermischt, dann das Ganze getrocknet u. gemahlen u. das Pulver in eine Caseinlsg. in NH_3 gebracht. — Mit dieser M. getränkte Leitungen sind unbrennbar. Der direkten Flamme ausgesetzt, verkohlt lediglich die Isolation an der betreffenden Stelle. (**F. P. 757 333** vom 21/6. 1933, ausg. 23/12. 1933. Holl. Prior. 27/5. 1933.) ROEDER.

Metall-Intarsia-Werke G. m. b. H., München (Erfinder: **Kurt Griebel**, Stockdorf bei Gauting), *Akkumulator mit Lösungskathode*, dad. gek., daß der eigentliche Rk.-Träger aus einer Zn-Bichromatlsg. besteht, dem eine schwache, an der Rk. nicht teilnehmende Säure zugesetzt wird. — Es wird erreicht, daß sich das gel. Kathodenmaterial bei der Ladung wieder in fester Form auf der Kathode niederschlägt. (**D. R. P. 595 033** Kl. 21b vom 3/11. 1931, ausg. 27/3. 1934.) ROEDER.

Ernst Guddat, Deutschland, *Elektrischer Akkumulator für starke Entladung.* Um die Fähigkeit, kurzzeitig starke Ströme abzugeben, zu steigern, ist es bekannt, die Porosität der negativen Platten durch Bimsstein, $BaSO_4$, Ruß usw. zu erhöhen. Gemäß der Erfindung ist es vorteilhaft, mehrere Mittel gleichzeitig anzuwenden, z. B. $BaSO_4$, Ruß u. Holzmehl, zur Erzielung kolloidchem. Wrkg. Zweckmäßig wird ein Scheider aus mikroporösem Gummi verwendet. (**F. P. 760 667** vom 11/9. 1933, ausg. 28/2. 1934.) ROEDER.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin, *Herstellung indirekt beheizter Glühkathoden.* Der auf einen Isolierzylinder gewickelte Glühfaden wird in ein fl., klebriges Isoliermittel, z. B. Al_2O_3 mit einem Stärke-Gel, getaucht u. getrocknet. Dies kann nötigenfalls wiederholt werden. Der Glühfaden liegt dann fest. Dann wird die eigentliche Isolation in dicker Schicht aufgepreßt, getrocknet u. in einer H_2-Atmosphäre behandelt. (**F. P. 761 352** vom 29/9. 1933, ausg. 17/3. 1934. D. Prior. 7/10. 1932.) ROEDER.

N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Entladungsröhre* mit Gasfüllung, besonders Gleichrichterröhre mit Glühkathode. Die aus Graphit bestehenden Anoden werden poliert, um eine Zerstäubung u. damit eine Abscheidung von C auf der Glashülle zu verhüten, die zu einer schädlichen Erhitzung der Röhre u. anderen Unzuträglichkeiten führt. Die Röhre ist besonders geeignet zum Gleichrichten von Strömen höherer Spannung (über 50 Volt). Außerdem kann sie stark belastet werden, z. B. mit über 50 Watt. (**E. P. 401 471** vom 12/9. 1932, ausg. 7/12. 1933. D. Prior. 12/9. 1931.) GEISZLER.

Anton Lederer, Wien, *Herstellung von elektrischen Edelgaslampen* mit einer oder mehreren h. Elektroden, 1. dad. gek., daß die Vergetterung der Lampe so vorgenommen wird, daß sich der Getterungsnd. gänzlich oder größtenteils an Stellen der Lampe, insbesondere an solchen abseits der h. Elektroden bildet, an welchen er die Lichtaussendung nicht oder nicht erheblich zu beeinträchtigen vermag. — 2 weitere Ansprüche. Bei mit einem Hals versehenen kugelförmigen Lampen bringt man z. B. den Getterstoff (Ca, Mg o. dgl.) von vornherein im Hals der Lampe unter u. sorgt dafür, daß nach dem Verdampfen des Getters diese Stelle kühler gehalten wird als die übrigen Teile der Lampe. Wenn die Füllung der Lampe außer den Edelgasen noch Hg zur Verbesserung der Farbe des ausgesendeten Lichts enthält, dann bringt man von diesem

Metall nur so geringe Mengen in die Lampe, daß es vom Getterstoff vollkommen aufgenommen wird. (**Oe. P. 135 896** vom 28/12. 1929, ausg. 11/12. 1933.) GEISZLER.

Patent-Treuhand-Ges. für elektrische Glühlampen m. b. H., Berlin (Erfinder: **H. Kressin**), *Elektrische Leuchtröhre.* Die Füllung besteht aus unedlen Gasen, wie CO_2 oder N_2, gegebenenfalls in Mischung mit Edelgasen. Die unedlen Gase werden innerhalb der Röhre durch Erhitzen geeigneter chem. Stoffe erzeugt, z. B. $MgCO_3$ oder NaN_3. (**Schwed. P. 74 006** vom 18/4. 1931, ausg. 5/4. 1932. D. Prior. 15/8. 1930.) DREWS.

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Ontario, Canada, übert. von: **Vladimir K. Zworykin**, Swissvale, Pa., V. St. A., *Photozelle* mit einer aus einem Alkalimetall, besonders Cs, bestehenden lichtempfindlichen Schicht. Das Alkalimetall ist auf einer Unterlage niedergeschlagen, die mit einem Erdalkalimetall oder Mg überzogen ist. (**Can. P. 315 022** vom 26/1. 1929, ausg. 8/9. 1931.) GEISZLER.

Westinghouse Lamp Co., V. St. A., und **Canadian Westinghouse Co., Ltd.**, Hamilton, Ontario, Canada, übert. von: **Harvey Clayton Rentschler**, East Orange, N. J., V. St. A., *Photozelle*, die besonders für UV.-Strahlen empfindlich ist. Als Kathode dient ein Nd. von Li auf einem Edelmetall, mit dem die aus einem Fe-freien Borosilicatglas bestehende Hülle der Zelle innen überzogen ist. Die Kathode befindet sich gegenüber einer halbkugelförmigen Einstülpung in der Glashülle. (**A. P. 1 871 280** vom 17/2. 1930, ausg. 9/8. 1932 u. **Can. P. 313 280** vom 2/8. 1930, ausg. 7/7. 1931.) GEISZLER.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland (Erfinder: **J. H. de Boer** und **W. C. van Geel**), *Photoelektrische Anordnung.* Die Elektrode besteht aus einem oder mehreren Alkali- oder Erdalkalimetallen; sie ist durch eine weniger als 1 mm dicke, eine oder mehrere isolierende feste Stoffe enthaltende Schicht von einer anderen, aus einem elektr. leitenden Körper bestehenden Elektrode getrennt. (**Schwed. P. 75 587** vom 15/4. 1931, ausg. 18/10. 1932. Holl. Prior. 10/5. 1930.) DREWS.

Curtis Continental Corp., übert. von: **Jesse Temple Curtis**, Cleveland, O., V. St. A., *Kondensator.* Zwei Metallplatten, von denen wenigstens eine aus Al, Mg oder Ta besteht, sind durch einen Elektrolyten getrennt. Dieser besteht aus einem Kohlehydrat nach der Formel $C_mH_{2n}O_n$ (Zucker) u. einem Alkalicarbonat, z. B. $(NH_4)_2CO_3$. Die Al-Platte muß vor dem Zusammenbau des Kondensators auf elektrolyt. Wege mit einem Überzug versehen werden. Das Bad besteht hierbei zweckmäßig aus einer Boraxlsg. mit etwas $K_2Cr_2O_7$. (**A. P. 1 950 352** vom 27/1. 1930, ausg. 6/3. 1934.) ROEDER.

Elektrizitäts-Akt.-Ges. Hydrawerk, Berlin, *Elektrolytkondensator.* Der in bekannter Weise aus Metallfolie u. porösem Elektrolytträger gewickelte u. dann plattgedrückte Kondensator wird in einer Windung um einen runden Kern gelegt. — Dadurch werden schädliche Hohlräume, die bei einer Aufwicklung ohne Kern auftreten können, vermieden. (**E. P. 406 959** vom 11/11. 1933, ausg. 29/3. 1934. D. Prior. 11/1. 1933.) ROEDER.

Ergon Research Laboratories, Inc., Malden, übert. von: **Julius Edgar Lilienfeld**, Winchester, Mass., V. St. A., *Elektroden für elektrolytische Kondensatoren.* Elektrolyt. Kondensatoren mit Al-Behälter haben den Nachteil, daß sich durch elektrolyt. Vorgänge von der Innenwand des Behälters Al-Teilchen lösen u. auf den Boden des Behälters fallen. — Dies wird erfindungsgemäß durch Anordnung von Hilfselektroden zwischen Hauptelektroden u. Behälterwand verhindert. Die Wrkg. kann ferner gesteigert werden durch Sättigung des Elektrolyten mit elektropositiven Ionen, z. B. durch Anlegen einer Hilfsspannung an die Hilfselektroden, die z. B. aus Cu bestehen u. die nötigen Cu-Ionen erzeugen. (**A. P. 1 950 119** vom 31/10. 1931, ausg. 6/3. 1934.) ROEDER.

Gramophone Co. Ltd., Hayes, England (Erfinder: **R. B. Morgan**), *Quecksilberdampfgleichrichter.* Die Kathode wird bis zu der die Elektronenemission bewirkenden Temp. erhitzt. Senkrecht zur Richtung des Elektronenflusses wird ein magnet. Feld angelegt. (**Schwed. P. 74 810** vom 14/1. 1931, ausg. 19/7. 1932. E. Prior. 17/3. 1930.) DREWS.

Allgemeine Elektricitäts-Ges., Berlin (Erfinder: **G. A. F. Winckler**), *Kontaktgleichrichter.* Zwischen zwei getrennten Metallelektroden ist eine isolierende Schicht angebracht. Zwischen den Hauptelektroden, von denen die eine aus *Mg* u. die andere aus *Te* besteht, befindet sich eine Steuerelektrode. (**Schwed. P. 74 995** vom 11/7. 1930, ausg. 9/8. 1932. A. Prior. 11/7. 1929.) DREWS.

IV. Wasser. Abwasser.

F. C. Pratt, *Wasserversorgung.* Überblick über Methoden u. Kontrolle der W.-reinigung. (Silk and Rayon **10**. Nr. 120. 21. 20/5. 1934.) MANZ.

F. Wellington Gilcreas, *Versuche mit dem Wasser in Newton und Behandlung zur Behebung der Korrosion.* Das Angriffsvermögen des weichen, sauren (p_H = 6,2) zu ca. $^1/_3$ sauerstoffgesätt. Grundwassers auf Hausleitungen aus Eisen, Messing wurde durch allmählich gesteigerten Sodazusatz bis zu p_H = 7,8 ohne Ablösung älterer Inkrustationen des Rohrnetzes erheblich vermindert; von der Verwendung von CaO wurde wegen der Erhöhung der Härte, des hierbei zur $CaCO_3$-Abscheidung notwendigen höheren p_H-Wertes, bei dem Mn-Ausscheidung im Netz befürchtet wurde, abgesehen. (J. New England Water Works Ass. **48**. 105—16. März 1934. Boston, Mass.) MANZ.

Friedrich Huth, *Sauerstoff und Kohlensäure in der Wasserleitung.* Es wird die Aufbereitung des W. u. die Verwendung von Anstrichen zum Schutze von Rohrleitungen besprochen. (Apparatebau **46**. 114—15. 26/5. 1934.) MANZ.

R. A. Irwin, *Aktivierte Kohle als Mittel zur Beseitigung von Geschmack und Geruch in der Wasserversorgung.* Übersicht über Anwendung u. Vorteile der aktivierten Kohle. Nach einer Umfrage im Jahre 1933 wurde in U. S. A. die Kohle je in 50% der Fälle entweder bei der Klärung unter Verbesserung der Flockung u. Verhinderung des Faulens des Schlammes im Becken, oder vor den Filtern zumeist ohne Einw. auf die Filterlaufzeit, in einer Menge von zumeist weniger als 2 mg/l zugesetzt. Von 141 Fällen wurde der Geschmack in 121 Fällen völlig, in 15 Fällen teilweise, in 5 nicht beseitigt. (Engng. Contract Rec. **48**. 268—69. 4/4. 1934. Ontario, Dept. of Health.) MANZ.

L. H. Enslow, *Neuzeitliche Praxis der Chlorung des Wassers.* Mäßige Überchlorung des Rohwassers mit 1—3 mg/l gibt erhöhte hygien. Sicherheit, verbessert durch oxydative Einw. auf organ. Stoffe Flockung, verhindert Algenwachstum u. Faulen des Schlammes u. steigert die Wrkg. der dem geklärten W. zugesetzten aktivierten Kohle durch wirkliche Beseitigung von Geschmacksstoffen. Die NH_3-Cl-Behandlung des Reinwassers soll Geschmacksbldg. durch überschüssiges Cl verhindern u. Beständigkeit des Rest-Cl im ganzen Rohrnetz bewirken, um auch dort Algen- u. Schleimwachstum zu verhüten u. die damit zusammenhängende Verschlechterung des W. in toten Strängen. Mit Rücksicht auf zuverlässige Entkeimung ist weniger Wert auf die Verminderung der Rest-Cl-Menge zu legen u. die verzögerte Entkeimung bei stärker alkal. (p_H über 7,8) u. k. W. (unter 10°) zu beachten. Bei kurzer Kontaktzeit ist es besser, Cl zuerst u. nach einiger Zeit NH_3 zuzusetzen. (J. New England Water Works Ass. **48**. 6—14. März 1934. New York.) MANZ.

August G. Nolte und **Warren A. Kramer**, *Zink im Trinkwasser.* Das Leitungswasser von St. Louis nimmt aus galvanisierten Rohren in 24 Stdn. bis zu 5 mg/l Zn auf; bei 2 mg/l Zn-Geh. wird das W. schwach opalisierend, bei 5 mg/l fast undurchsichtig. Da das trübe Zn-haltige W. kaum getrunken wird, sind gesundheitliche Schädigungen nicht wahrscheinlich. (Amer. City **49**. Nr. 4. 63—64. April 1934. St. Louis, Mo.) MANZ.

L. Kaatz und **H.-E. Richter**, *Versuche zur Entmanganung des Leipziger Trinkwassers.* Bei gleichmäßiger Entsäuerung des W. u. Beimischung von mindestens 20% eingearbeitetem Kies zu frischem Kies wird in relativ kurzer Zeit befriedigende Entmanganung erzielt, wenn die Belastung der Filter allmählich gesteigert wird. (Gas- u. Wasserfach **77**. 291—94. 12/5. 1934. Leipzig.) MANZ.

W. Lohmann, *Entkeimung des Wassers nach der Enteisenung.* Es werden die Vorteile eines neuen App. zur Enteisenung, Entsäuerung u. Entkeimung des W. ohne Belüftung mit auswechselbarer Filtermasse besprochen. (Mineralwasser-Fabrikant u. Brunnen-Händler **38**. 311—12. 26/4. 1934. Berlin-Friedenau.) MANZ.

J. K. Baars, *Trinkwasserentkeimung.* Inhaltlich ident. mit der C. **1933**. I. 100 ref. Arbeit. (Meded. Dienst Volksgezondh. Nederl.-Indië **23**. 1—5. 1934. Manggarai.) MANZ.

Fritz H. W. Loewe, *Keimfreies Wasser durch Katadyn.* (Süddtsch. Apotheker-Ztg. **73**. 271—73; Technik Ind. Schweizer Chemiker-Ztg. **16**. 103—05; Schweiz. Apotheker-Ztg. **71**. 375—78; Pharmaz. Mh. **14**. 155—56; Böhm. Bierbrauer **60**. 302—04; Destillateur u. Likörfabrikant **46**. 389—91; Dtsch. Essigind. **37**. 351—53. 1933. — C. **1933**. II. 1735.) DEGNER.

Salchow, *Das Katadynverfahren.* Über das Wesen der Oligodynamie u. ihre prakt. Anwendung im Katadynsterilisierverf. (Standesztg. dtsch. Apotheker [Dtsch. Apotheke] **2**. 540—43. 23/3. 1934.) DEGNER.

F. Sierp und **Hayo Bruns**, *Die Bedeutung der Stauseen für die Reinhaltung der Ruhr.* Die an den Bau der Stauseen zum Ersatz biolog. Kläranlagen geknüpften Erwartungen haben sich nach den mitgeteilten Ergebnissen der Unters. durch die gute mechan. u. chem.-mechan. Klärwrkg. durch das im wesentlichen aus der Lenne stammende gel. Eisen u. die biolog. Reinigungswrkg. des Hengsteysees erfüllt; der abgefangene Schlamm wird einmal im Jahre mit der Spülung der oberen Ruhrstrecken bei Hochwasser in den Rhein abgespült. Im Hengsteysee wurde ein Abbau der aus der Holzverkohlungsindustrie stammenden Phenole um 54% beobachtet. (Gesundheitsing. **57**. 199—206. 21/4. 1934. Essen-Gelsenkirchen.) Manz.

H. Bach, *Chemische Abwasserklärung.* Die Aussichten auf Bewährung chem. Methoden der Abwasserklärung im Großbetriebe sind nach früheren Erfahrungen infolge der unverhältnismäßigen Steigerung der Schlammenge, der erhöhten Schwierigkeit diese zu beseitigen bzw. zu verwerten, der Gefahr der Nachrk. in den Klärabläufen u. deren Fäulnisfähigkeit gering. (Gesundheitsing. **57**. 273—76. 2/6. 1934. Essen.) Manz.

—, *Abwasserklärung in Rockville Centre, N. Y.* Die überlastete Belebtschlammanlage wurde mangels Erweiterungsmöglichkeit der Bodenberieselung mit Vakuumfiltern zur Filterung des Ablaufes aus den Nachklärbecken u. aus alten Vorklärbecken ergänzt. Die mit umlaufendem Papierbrei betriebenen Filter ergeben mit wiederholter Behandlung des ersten noch trüben, ca. 10% betragenden Anteils eine Verminderung der Schwebestoffe von durchschnittlich 50 mg/l auf weniger als 5, bei sorgfältiger Wartung bis 1 mg/l, des biochem. O-Bedarfs mit 2 mg/l Cl-Zusatz von 20 auf 5 mg/l unter gleichzeitiger Steigerung des O-Geh. auf 6—8 mg/l. In einem besonderen Filter wird eine Mischung von frischem Klärschlamm u. Überschußschlamm unter Zusatz von 8% Kalk u. 40% Papierbrei auf 68—75% Feuchtigkeit zur Verbrennung mit Müll entwässert. (Amer. City **49**. Nr. 4. 43—47. April 1934.) Manz.

Erich Weise, *Vorschläge für die Zukunftsentwicklung der Berliner Abwasserwirtschaft.* (Gesundheitsing. **57**. 248—52. 19/5. 1934. Berlin, Stadtentwässerung.) Manz.

A. Kufferath, *Aus der Technik des Belebtschlammverfahrens.* Inhaltlich ident. mit der im C. **1934**. I. 3099 ref. Arbeit. (Wasser u. Gas **24**. 424—25. 1./6. 1934. Berlin.) Manz.

Alden E. Stilson, *Trocknung und Verbrennung des Abwasserschlammes.* Es werden die zur Vermeidung der Bldg. von Geruchsstoffen aus Fett u. Eiweiß zweckmäßig erscheinenden Verff. der Trocknung u. Verbrennung von Schlamm besprochen. (Publ. Works **65**. Nr. 5. 14—16. Mai 1934.) Manz.

Chemische Fabrik Budenheim Akt.-Ges., Mainz (Erfinder: **Gerhard Luz**, Budenheim), *Herstellung von fluorhaltigem Natriumphosphat* der Zus. $2\,Na_3PO_4 \cdot NaF \cdot 19\,H_2O$, dad. gek., daß H_3PO_4 u. HF in gebundener, vorzugsweise wasserunl. Form enthaltende Stoffe oder Stoffgemische, wie fluorhaltige Rohphosphate, mit alkal. Na-Verbb. trocken oder naß aufgeschlossen u. die nach der Auslaugung des Aufschlußprod. oder bei nassem Aufschluß direkt erhaltenen Lsgg., gegebenenfalls nach Abtrennung der unl. Bestandteile, zur Krystallisation gebracht werden. 2 weitere Ansprüche. Z. B. wird ein durch Glühen von 1000 kg $AlPO_4$ (23,72% P_2O_5 u. 20,15% Al_2O_3) mit 1100 kg wasserfreiem Na_2CO_3 bei 600—1000° erhaltenes Prod. nach dem Erkalten mit W. ausgelaugt, die Lauge konz. u. zur Krystallisation gebracht. Das $AlPO_4$ kann auch mit 2400 kg NaOH von 40° Bé gekocht u. die Lsg. nach dem Filtrieren durch Kühlung unmittelbar zur Krystallisation gebracht werden. Das Salz ist an Stelle von Na_3PO_4, z. B. als *Wasserenthärtungsmittel*, verwendbar. (**D. R. P. 595 235** Kl. 12i vom 12/7. 1931, ausg. 7/4. 1934.) Holzamer.

Board of Trustees, University of Illinois, übert. von: **Dana Burks jr.**, Urbana, Ill., V. St. A., *Enthärten von Wasser durch Basenaustausch.* Der Basenaustauscher wird in üblicher Weise mit Kochsalzlsg. regeneriert u. mit W. nachgewaschen. Das Verf. besteht darin, daß ein Teil der Regenerierfl., der noch wirksame Chemikalien enthält, in einer anderen Phase oder bei einer folgenden Regenerierung benutzt wird. (**A. P. 1 947 248** vom 19/6. 1930, ausg. 13/2. 1934.) M. F. Müller.

Paterson Engineering Co. Ltd. und **William Smalley**, London, *Enthärten von Wasser.* Um zu vermeiden, daß durch das abfließende enthärtete W. Luft in den Enthärtungsapp. eingesaugt wird, wird das enthärtete W. in einen Überlaufbehälter geleitet, von wo es durch eine Pumpe abgesaugt oder durch natürliches Gefälle in das Filter etc.

weitergeleitet wird. Zeichnung. (**E. P. 406 735** vom 2/9. 1932, ausg. 29/3. 1934.) M. F. Müller.

United Water Softeners Ltd., London, *Enthärten von Wasser* mittels basenaustauschender Stoffe mit automat. oder halbautomat. Regelung der W.-Enthärtung u. des Regenerierens u. Auswaschens des Basenaustauschers. — Zeichnung. — Vgl. E. P. 384817; C. **1933**. I. 2292, E. P. 389076; C. **1933**. I. 4008, E. P. 398130; C. **1933**. II. 3604. (**E. P. 406 930** vom 30/8. 1933, ausg. 29/3. 1934. A. Prior. 20/1. 1933.) M. F. Müller.

Hermann Bach, Die Abwasserreinigung. Einf. zum Verständnis d. Kläranlagen f. städt. u. gewerbl. Abwässer. 2., verb. u. erw. Aufl. München u. Berlin: Oldenbourg 1934. (XII, 279 S.) 8°. M. 9.50; Lw. nn M. 11.—.

V. Anorganische Industrie.

M. A. Menkowski, *Gewinnung von Schwefel aus Gips und Baryt.* Übersicht über die auf diesem Gebiet, besonders in Deutschland, angestellten Verss. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrje] **8**. Nr. 10. 68—70. 1933.) Röll.

F. Schistjakow, *Entschwefelung von Barytschlacken.* Beschreibung u. Resultate mehrerer Lab.-Verss. des Vf. zur Entschweflung von Barytschlacken. Nach dem vom Vf. entwickelten Verf. wird zerkleinerte Schlacke innig mit Soda u. Kohle vermischt, mit W. benetzt u. bei Rotglut gesintert. Aus der Aufstellung der Resultate geht hervor, daß das ganze Ba, welches an S gebunden war, mit Ausnahme von ca. 3% $BaSO_4$ in BaO übergeführt wird. Für 200 kg zerkleinerte Schlacke werden hierzu benötigt: ca. 12% calc. Na_2CO_3, 10% Kohle u. 65 l W. Die innige Vermischung erfolgt in einer Betonmischmaschine. Außerdem wird die Mischung für die Erwärmung beim Sintern mit 7 kg Holzkohle bestreut. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] **1932**. Nr. 9. 19 bis 21.) Hochstein.

M. Z. Robert-Niku und **N. A. Kopylowa**, *Gewinnung von Bariumjodid.* Die Umsetzung des aus Jod u. Eisen erhaltenen Eisenjodids mit Barytwasser liefert, je nach der Reinheit der Ausgangsprodd., in ökonom. Weise ein chem. reines bzw. techn. BaJ_2. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promyschlennost] **1933**. 284—85.) Bersin.

F. Gewecke, *Über den Säureaufschluß tonerdehaltiger Mineralien und die Aufarbeitung zu reiner Tonerde.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Grundlagen des von ihm u. Buchner entwickelten *Nuvalonverf.* Bei Aufschluß von Ton mit ca. 67% der theoret. zur $Al(NO_3)_3$-Bldg. erforderlichen HNO_3-Menge wird bei 90° schon binnen 4 Stdn. die theoret. Menge Al_2O_3 gel., bei weiterer Behandlung gehen weitere ca. 25% in Lsg.; zugleich nimmt die gel. Fe_2O_3-Menge infolge der Basizität der Lsg. ab, sie beträgt schließlich nur noch 0,29% bezogen auf gel. Al_2O_3. Drucksteigerung, die bei Anwendung von Cr-Ni-Gefäßen durchführbar ist, ermöglicht auch den Aufschluß schwer aufschließbarer Rohstoffe. — Die Enteisenung von $Al(NO_3)_3$-Lsgg. durch Hydrolyse u. dauernde Störung des Gleichgewichts wird im einzelnen untersucht; sie wird durch Abkühlung u. Verlängerung der Einw.-Zeit begünstigt. Bei abwechselnder Anwendung von überschüssiger Säure u. überschüssigem Ton gelingt eine Fe_2O_3-Ausscheidung bis auf ca. 1% ohne Schwierigkeit. Bei Erhöhung der Basizität tritt zuerst Fällung von $Fe(OH)_3$ ein, die Fällung geht jedoch bei weiterer Steigerung der Basizität durch kolloidale Lsg. zurück. Mit der Konz. der Lsg. verschiebt sich der optimale Basizitätswert. Das Maximum der Fällung wird bei techn. Bedingungen etwa bei einer HNO_3-Menge von 96—98,7% der Theorie erreicht. Aus den Lsgg. krystallisiert erst bei hoher Basizität nicht mehr n. $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$, sondern ein bas. Salz aus. Durch Eindampfen der Lsg. ohne Überschreitung einer Temp. von 130° kann leicht die Basizität erreicht werden, die zur Gewinnung von kolloidalem $Fe(NO_3)_3$ nötig ist. Die aus diesen Lsgg. erhaltenen Krystalle sind genügend rein für die Darst. von Al_2O_3 zur Al-Fabrikation. Aus Verss. über die Löslichkeit von $Al(NO_3)_3$ u. $Fe(NO_3)_3$ in konz. HNO_3 ergibt sich, daß HNO_3 (D. 1,30—1,35) zur Auswaschung von $Al(NO_3)_3$-Krystallen geeignet ist. Fe kann aus $Al(NO_3)_3$-Lsgg. auch durch Fällung als Berlinerblau entfernt werden, wobei Einhaltung der auf $Fe(NO_3)_3$ bezogenen $K_4Fe(CN)_6$-Menge u. höhere Temp. (60—70°) das Absitzen erleichtern. — Bei der therm. Zers. des $Al(NO_3)_3$ zwecks Al_2O_3-Gewinnung werden W. u. HNO_3 gleichzeitig abgetrieben; das zunächst entstehende pulverige bas. Nitrat zeigt schlechten Wärmedurchgang. Eine therm.

Trennung von $Fe(NO_3)_3$ u. $Al(NO_3)_3$ erscheint kaum durchführbar. Zweckmäßig wird die Zers. des $Al(NO_3)_3$ unter Einleiten von Luft u. Wasserdampf u. bei vermindertem Druck vorgenommen, wobei die im Verf. angewandte HNO_3 zu über 99% regeneriert wird. (Chem. Fabrik 7. 199—209. 30/5. 1934. Westeregeln, Bez. Magdeburg.) R. K. Mü.

Ken-ichi Yamamoto, *Physikalisch-chemische Eigenschaften von japanischem Säureton.* VIII. *Untersuchung von japanischem Säureton im Polarisationsmikroskop.* (VII. vgl. C. **1933**. II. 3326.) Proben von japan. Säureton, von Fullererde, Floridaerde u. deutschem aktivierten Ton wurden im Polarisationsmikroskop in Pulverform oder als Dünnschliffe untersucht. Ergebnisse (durch mikrophotograph. Aufnahmen veranschaulicht): 1. natürliche (unbehandelte) Stoffe: Die Struktur des japan. Säuretons ist krystallin; u. zwar faserig, lamellar oder feinkörnig; bei den übrigen herrscht die feinkörnige Struktur vor. Das den Hauptanteil aller Proben bildende krystallisierte Al-Silicat ist opt. einachsig (Achsenverhältnis < 1) u. negativ doppelbrechend (0,004 bis 0,006); der Brechungsindex ist ca. 1,5. Begleitmineralien sind Quarz, amorphes Eisenoxyd, Albit, Calcit, Talk, Muskovit, Pyroxen, Orthoklas u. a. 2. Hitzebehandelter Ton: Japan. Säureton wurde je 7 Stdn. erhitzt auf 300, 500, 800, 1000 u. 1200°. Danach zeigten die beiden ersten Proben keine Veränderung, während die übrigen, mit steigender Temp. zunehmend, zu einer undurchsichtigen Substanz umgewandelt waren. 3. Durch Säurebehandlung aktivierte Proben: Die Aktivierung des japan. Säuretons erfolgte durch je 3-std. Behandlung bei 100—105° mit 3-n., 6-n., 9-n. u. 12-n. HCl. Die erste Probe blieb dabei unverändert; die zweite war teilweise, die beiden letzten waren fast ganz zu amorphen Substanzen von stark erniedrigtem Brechungsindex umgewandelt. Mit steigendem SiO_2-Geh. [= abnehmendem Al_2O_3-Geh.] nehmen Brechung u. Doppelbrechung ab. Die deutschen aktivierten Tone verhalten sich wie der natürliche japan. Säureton. 4. Mit Alkali behandelter Ton: Durch Behandlung von japan. Säureton mit Na_2CO_3- oder NaOH-Lsgg. verschiedener Konzz. u. Tempp. wird ein Teil des SiO_2 entfernt. Dabei ändert sich das Aussehen im Polarisationsmikroskop wenig, Brechung u. Doppelbrechung werden erhöht.

IX. *Der Brechungsindex von japanischem Säureton; Betrachtungen über die Ergebnisse der polarisationsmikroskopischen Studien.* Durch Variation der Temp. der Immersionsflüssigkeit wurde der Brechungsindex für den ordentlichen u. den außerordentlichen Strahl bestimmt an natürlichem, an säurebehandeltem u. an alkalibehandeltem japan. Säureton u. an Silicagel. Brechung u. Doppelbrechung sind um so größer, je geringer der SiO_2-Geh. ist. — Japan. Säureton besteht aus krystallisiertem Al-Silicat mit Beimengung amorpher Kieselsäure. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **37**. 90 B—98 B. Febr. 1934. Waseda Univ., Faculty of Science and Engineering, Departm. of Applied Chem. [nach engl. Ausz. ref.].) Erbe.

Louis Delemar, *Einige Bemerkungen zur technischen Verwendung der Bleichtone.* Die Bleichwrkg. eines Tones bei der Raffination eines Mineralöls ist sowohl für den Ton wie für das Öl spezif. Vf. bewertet Bleicherden nach dem Vergleich der Gewichtsmenge, die in einem bestimmten Öl eine Aufhellung auf 10 Lovibondgrade bewirkt, mit der hierfür erforderlichen Menge eines Standardtones. Für jeden Ton muß die optimale Vorbehandlungstemp. bestimmt werden, die im allgemeinen zwischen 100 u. 400° liegt. Die Mahlung erfolgt zweckmäßig bis zum Durchgang durch 200-Maschensieb. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 432—35. April 1934.) R. K. Müller.

G. A. Maximowitsch, *Adsorbierende Tone von Tschetschnja.* Übersicht über die vorhandenen Lagerstätten. Verss. zeigen, daß einzelne Tone bei geeigneter Aktivierung (Kochen mit 15—20%ig. H_2SO_4) für die Reinigung von Petroleum, Paraffin u. Crackbenzin sehr gut geeignet sind u. amerikan. Floridin ersetzen können. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrje] **8**. Nr. 10. 72—74. 1933.) Röll.

Raymond F. Bacon, Bronxville, übert. von: **Isaac Bencowitz**, New York, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Schwefel aus Metallsulfiden.* Ein inniges Gemisch von Pyritfein u. $MgSO_3$ wird in einem innen oder außen beheizten Drehofen im Gegenstrom zu eingeführtem SO_2 beliebiger Konz., jedoch mit möglichst niedrigem O_2-Geh., bei etwa 600—800° in Fe_2O_3 u. S umgesetzt. Da die Rk. reversibel ist, so muß das SO_2-Gas so schnell durch den Ofen geführt werden, daß der S im Augenblick seiner Bldg. abgeführt wird. Nachdem die Hauptrk. beendet ist, wird auch das $MgSO_3$ in MgO u. SO_2 zers. Das MgO wird von dem Fe_2O_3 durch Windsichtung oder durch Schlämmen abgetrennt. Die erhaltene MgO-Suspension bzw. das durch Windsichtung erhaltene, in W. suspendierte MgO wird in einem Absorber zum Waschen der nach Kondensation

des S erhaltenen, noch SO_2 enthaltenden Gasen unter Rückbldg. des $MgSO_3$ verwendet. Das SO_2 dieser Gase, die vorteilhaft vor der Kondensation des S noch entstaubt werden, kann auch mittels konz. NaOH ausgewaschen werden. Die erhaltene konz. Na_2SO_3-Lsg. wird dann mit der MgO-Suspension umgesetzt u. das gebildete $MgSO_3$ dekantiert oder filtriert. Dieses S-Gewinnungsverf. kann auch mit dem Pyritröstprozeß verbunden werden, indem zunächst durch Abrösten eines Teils des Pyrits mit Luft SO_2-Gase erzeugt, die dann mit weiteren Mengen Pyrit zur Bldg. von S umgesetzt werden. An Stelle von Mg-Verbb. können auch Ca-Verbb. als Katalysatoren verwendet werden. (**A. P. 1 954 279** vom 31/12. 1930, ausg. 10/4. 1934.) HOLZAMER.

Metallgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Deutschland, *Herstellung von Kontaktschwefelsäure.* Über 99%ig. S wird verbrannt, die über 500° h. Gase werden dann durch ein mechan. Filter zur Entfernung des Staubes geleitet, hierauf mit ihrem As- u. W.-Dampfgeh. über eine Kontaktmasse, die aus V_2O_5, Alkalioxyd u. SiO_2 besteht, geführt u. die SO_3-Gase entweder in konz. H_2SO_4 absorbiert oder durch Abkühlung innerhalb eines Temp.-Bereiches von etwa 150—330° unmittelbar kondensiert. Die Kontaktkammer kann, wenn erforderlich, mittels einer Gasflamme direkt erhitzt werden. Die CO, CO_2 u. W.-Dampf enthaltenden Verbrennungsgase beeinträchtigen die Wirksamkeit des giftfesten Katalysators nicht. (**E. P. 408 069** vom 20/12. 1932, ausg. 26/4. 1934; D. Prior. 15/2. 1932.) HOLZAMER.

Merrimac Chemical Co., Inc. (Erfinder: **William S. Wilson**, Boston, Mass., V. St. A.), *Aufarbeitung von Abfallschwefelsäure.* Die Abfallsäure wird mit W. u. Dampf vermischt u. einer Dampfbehandlung im Gegenstrom unterworfen, dann bis zur Bldg. zweier Schichten sich selbst überlassen; die obere KW-stoffe enthaltende Schicht wird von der unteren aus verd. H_2SO_4 bestehenden Schicht getrennt. Die Menge W. u. W.-Dampf wird so berechnet, daß eine etwa 25—35%ig. H_2SO_4 gebildet wird. Eine Zeichnung einer Vorr. zur Durchführung des Verf. ist angegeben. (**Can. P. 315 722** vom 23/9. 1930, ausg. 29/9. 1931.) HOLZAMER.

Hercules Powder Co., übert. von: **James H. Shapleigh**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellen von Salpetersäure.* Die Stickoxydgase werden in einem mit Füllkörpern ausgelegten Turm aus Chromeisen durch entgegenströmendes W. oder verd. HNO_3 absorbiert. Der Turm wird je nach der gewünschten Konz. der Säure von außen, z. B. durch Berieselung mit W. mehr oder weniger stark gekühlt unter Regelung der Menge des zugeführten Absorptionsmittels. Zur Erzielung einer großen Absorptionsoberfläche u. Begünstigung der Oxydation von NO sind die Füllkörper als versetzt übereinanderliegende Glaszylinder ausgebildet, in denen ein formloser Brocken aus Quarz o. dgl., dessen Durchmesser etwas kleiner ist als der der Zylinder, eingelegt ist. Der Turm ist etwa 30—40 Fuß hoch u. hat einen Durchmesser von etwa 8—14 Inches. Vgl. auch A. P. 1 895 492; C. **1933**. I. 2592. (**A. P. 1 952 633** vom 31/5. 1933, ausg. 27/3. 1934.) HOLZAMER.

Hydro Nitro S. A., Genf, Schweiz, übert. von: **Tadeusz Hobler**, Paris, Frankreich, *Herstellung von Salpetersäure.* Auf etwa 8 Atmosphären komprimierte Luft wird nach der Reinigung durch einen Wärmeaustauscher geleitet, nachdem vorher noch fl. NH_3 eingespritzt wurde, u. hier auf etwa 330° aufgeheizt. Dieses h. Gasgemisch wird dann in der Oxydationskammer oxydiert, verläßt diese mit einer Temp. von etwa 850° u. wird dann in einem weiteren Wärmeaustauscher auf etwa 425° abgekühlt u. nun in den ersten Wärmeaustauscher zurückgeleitet, um hier das Luft-NH_3-Gemisch aufzuheizen, wobei es selbst auf etwa 204° abgekühlt wird. Die Stickoxyde werden dann kondensiert u. abgetrennt. Nicht kondensierte Stickoxyde werden in W. u. schließlich in Alkalilsg. absorbiert. Die hier entweichenden Restgase, die eine Temp. von etwa 25° haben, werden nun in einem weiteren Wärmeaustauscher auf 250° erwärmt u. dann im Wärmeaustausch mit den die Oxydationskammer verlassenden Gasen auf 780° erhitzt u. anschließend entspannt. Die entspannten Gase (373°) werden dann zur Abgabe ihrer Wärme in den von den aus der Absorptionsanlage entweichenden Restgasen durchströmten Wärmeaustauscher geleitet u. dann in die Luft gelassen. Auf diese Weise ist die verfügbare Wärmeenergie ausreichend zur Deckung der Kompressionsarbeit nach der Energiegleichung $A\,L = C_v\,(T_1 - T_2)$, wobei $T_1 - T_2 = 780° - 373° = 407°$. Ein Diagramm ist angegeben. (**A. P. 1 954 317** vom 22/7. 1933, ausg. 10/4. 1934. D. Prior. 22/1. 1932.) HOLZAMER.

R. Baylor Knox, Bronxville, N. Y., übert. von: **Herman B. Kipper**, Cleveland, O., V. St. A., *Herstellung von Nitraten.* Metalle oder Metalloxyde werden fein gepulvert, auf über 1200° erhitzt u. dann schnell in eine Stahlbombe gebracht, in der ein Einsatz-

körper, auf dem sich ein aus Pt-Schwarz auf Asbest o. dgl. niedergeschlagener Katalysator befindet, angeordnet ist. Nun wird ein aus O_2 u. N_2 im Verhältnis 1 : 4 bestehendes Gasgemisch unter einem Druck von 2000 Pfund eingepreßt. Nach mehrstündiger Abkühlung hat sich $^1/_3$ des Inhaltes in Nitrat umgesetzt. Bei höherem Druck ist auch eine quantitative Umsetzung zu erreichen. Alkali-, Erdalkali- oder andere Metallnitrate können hergestellt werden. Das Verf. kann auch mit Hilfe des elektr. Lichtbogens an Stelle des Katalysators ausgeführt werden, jedoch muß das umzusetzende Metall oder -oxyd außerhalb des Lichtbogens aufgeschichtet werden. (**A. P. 1 954 415** vom 14/9. 1928, ausg. 10/4. 1934.) Holzamer.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **Hans C. Duus**, Wilmington, Del., V. St. A., *Gewinnung von Alkalinitrat und Ammonsulfat.* Aus einer ständig im Verf. verbleibenden Rk.-Fl. wird durch Zusatz von Alkalisulfat u. HNO_3 Alkalinitrat zur Abscheidung gebracht u. nach dessen Abtrennung durch Zusatz von NH_3 $(NH_4)_2SO_4$ abgeschieden u. abgetrennt. (**Can. P. 315 880** vom 18/10. 1930, ausg. 6/10. 1931.) Bräuninger.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Trennung von durch Umsatz von Alkalichlorid mit Ammonnitrat erhaltenen Salzgemischen aus Alkalinitrat und Ammonchlorid.* Die Salzgemische werden unter Zusatz von Flotationsmitteln flotiert, vorzugsweise in der Rk.-Mutterlauge. — Zur Gewinnung reiner Salze erfolgt die Zerstörung des Schaumes in w. Lsg. (**Schwz. P. 166 488** vom 27/1. 1933, ausg. 16/3. 1934.) Bräun.

Electrochlore, Frankreich, *Gewinnung von Alkalicarbonaten nach dem Ammoniak-Soda-Prozeß.* Als CO_2-Quelle dienen die Verbrennungsgase der Dampfkesselanlage, die mit K_2CO_3-Lsg. unter Bldg. von $KHCO_3$ gewaschen werden. Das durch Abtreiben der $KHCO_3$-Lsg. in der Siedehitze erhaltene CO_2 wird über entwässertem NaCl getrocknet u. verflüssigt. — Das durch Abtreiben des im Verf. erhaltenen NH_4Cl mit CaO zurückgewonnene NH_3 wird ebenfalls verflüssigt. — Die entspannten Gase werden mit NaCl-Lsg. derart zur Rk. gebracht, daß die Rk.-Wärme von den durch die Entspannung abgekühlten Gasen aufgenommen wird. (**F. P. 760 786** vom 7/12. 1932, ausg. 2/3. 1934.) Bräuninger.

Eugene P. Schoch, Austin, Tex., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium-, Kalium- und Calciumsulfat aus Mineralien.* $MgSO_4$ wird aus Lsgg., die es im Gemisch mit $7^1/_2$% u. weniger K_2SO_4 enthalten, durch Erhitzen in einem geschlossenen Behälter auf 200 bis 210° während etwa 1 Stde. soweit ausgeschieden, daß höchstens noch $8^1/_2$% $MgSO_4$ in Lsg. bleiben. Diese Feststellung wird z. B. zum Aufschluß von Polyhalit (2 $CaSO_4$, $MgSO_4$, K_2SO_4, 2 H_2O) verwendet. Gleiche Teile zerkleinertes Mineral u. eine Lsg. von 5% K_2SO_4 u. etwa 1% $MgSO_4$ werden miteinander gemischt, die M. in einem geschlossenen Behälter während 1 Stde. auf etwa 204° erhitzt, dann auf 100° abgekühlt u. die Mischung mit soviel einer verd. K_2SO_4-Lsg. versetzt, daß in dem Gemisch 6,8 bis 8% oder mehr K_2SO_4 enthalten sind. Die $MgSO_4$-Konz. ist dann etwa 2—2,5%. Diese Lsg. wird filtriert u. durch Absetzen geklärt, hierauf bis zur Krystallisation von K_2SO_4 u. bis die Konz. von K_2SO_4 u. $MgSO_4$ etwa gleich ist, verdampft. Zu der zurückbleibenden Lsg. wird nach Kühlung auf etwa 32° Gips in solcher Menge hinzugegeben, daß Syngenit (K_2SO_4, $CaSO_4$, H_2O) gebildet wird, u. bis die K_2SO_4-Konz. bis auf 3,5% u. weniger vermindert worden ist. Die filtrierte Lsg. wird dann in einem geschlossenen Behälter auf 204° erhitzt, so daß unter Abscheidung von Kieserit der $MgSO_4$-Geh. der Lsg. auf 8,5% heruntergedrückt wird. Diese Maßnahmen werden so lange wiederholt, bis alles K_2SO_4 als Syngenit u. alles $MgSO_4$ als Kieserit ausgeschieden ist. Der erhaltene Syngenit wird dann auf 204° mit W. oder K_2SO_4-Lsg. erhitzt, so daß er in K_2SO_4, das gel. wird, u. unl. $CaSO_4$ zerfällt. Der bei der Behandlung des Polyhalit verbliebene Rückstand, aus Gips u. Kieserit bestehend, wird mit W. mehrere Stdn. lang auf 100° erhitzt unter Zerlegung in $CaSO_4$ u. gel. $MgSO_4$, das auf festes Salz verarbeitet werden kann. Vgl. hierzu A. PP. 1 794 551, 1 794 552 u. 1 794 553; C. **1931**. I. 2914. (**A. P. 1 952 289** vom 11/4. 1932, ausg. 27/3. 1934.) Holzamer.

VI. Glas. Keramik. Zement. Baustoffe.

S. W. Lipski, *Die Thixotropie und ihr Auftreten in der Keramik.* Übersicht über neuere Arbeiten auf diesem Gebiet. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] **1933**. Nr. 10. 24—26. Kiew.) Röll.

L. Vielhaber, *Fortschritte auf dem Gebiete der Herstellung und Verwendung von Email.* Zusammenfassende Arbeit. (Chemiker-Ztg. **58**. 444—45. 30/5. 1934.) Löffler.

H. J. Karmaus, *Versuche zur Auffindung eines hochsäurefesten Emails.* Von einem säurefesten Email ausgehend wurden allmählich alle Stoffe, die irgend die Säurefestigkeit beeinträchtigen konnten, durch andere ersetzt. Das Resultat war ein Email, das ein Eindampfen 10%ig. Mineralsäuren bzw. Natronlauge erlaubte, ohne seinen Oberflächenglanz zu verlieren. Notwendig ist ein flintreicher Frittegrund. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **67**. 311—13. 24/5. 1934.) Löffler.

A. N. Lucian und **Karl Kautz**, *Ein weiterer Fortschritt in der Erforschung der Gase in zum Emaillieren bestimmtem Eisen.* Die Gasabgabe von Eisen u. Email wurde durch Erhitzen im Vakuum bestimmt. Die Analyse der Gase wurde spektralanalyt. durchgeführt. Die Apparatur dafür ist genau beschrieben. Aus dem Email wird nur Wasserdampf abgegeben, der aus Borax (Stellmittel), Ton u. hydrolysiertem Email stammt. Von dem Eisen werden abgegeben: Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenoxyd, Stickstoff, Cyan u. vielleicht Kohlendioxyd. Der Wasserstoff wird unterhalb 650° (1200° F) abgegeben. Die beim Aufkochen entbundenen Gase stammen aus dem Email u. aus dem Eisen. Ob der Wasserstoff im Eisen aus dem Schmelzprozeß oder vom Beizen (pickling) stammt, kann nicht angegeben werden. Der Wasserdampf kann aus einer Rk. zwischen Eisenoxyd u. Wasserstoff, das Kohlenoxyd aus einer solchen zwischen Oxyd u. Carbid herrühren. (J. Amer. ceram. Soc. **17**. 167—72. Juni 1934.) Löffler.

Hugo Schulze, *Charakteristische Fehler bei der Emaillierung von Guß.* Es werden folgende Fehler u. ihre Verhütung beschrieben: Falsche Gattierung, Garschaumgraphit, weiße Gußstellen, Schwitzkugeln, poröser u. schwammiger Guß, Kaltschweißen, Staubschweißen, Schlackeneinschlüsse, Schülpen, Lunker, Blasen, vernieteter u. geschweißter Guß, Konstruktion, Oxydation des Rohgusses, Gußputzerei. Eine Auswahl von Analysen von Guß u. Roheisen wird gegeben. (Glashütte **64**. 330—32. 387—90. 21/5. 1934.) Löffler.

L. A. Borowkowa und **B. W. Salesski**, *Über die Auswahl von Sand für Sandstrahlgebläse.* Vff. untersuchen einige in Sandstrahlgebläsen zum Putzen von Eisen- u. Messinggußstücken verwendete Sande auf Korngrößenverteilung vor u. nach der Benutzung, Festigkeit, Einfluß der Kornform u. kommen zum Ergebnis, daß das beste Ergebnis von einem Sand zu erwarten ist, der möglichst nur aus Körnern über 1 mm Größe besteht. Die Kornform soll eher rund als kantig sein, da ein solcher Sand beim Gebrauch weniger Staub ergeben wird. Doch zeigte ein Vers. mit scharfkantigem Sand, daß auch dieser bei genügender mechan. Festigkeit wenig Staub ergibt. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrje] **8**. Nr. 10. 32—36. 1933.) Röll.

L. A. Borowkowa, **O. P. Rutschjewa** und **B. W. Salesski**, *Untersuchung über den zum Zersägen von Marmor verwendeten Sand.* Vff. untersuchen eine Reihe von Sanden auf ihre Eignung zum Zersägen von Marmorblöcken u. auf die Faktoren, die die Brauchbarkeit der Sande beeinflussen. In erster Linie ist eine gleichmäßige Korngröße von 0,4—0,6 mm erwünscht, ferner ein hoher Quarzgeh. des Sandes (mindestens 70%). Anwesenheit größerer Mengen Feldspat erhöht den Verbrauch an Sand bei gleichzeitig geminderter Schnittleistung. Die Korngrößenverteilung des Sandes hat Einfluß auf den Verbrauch; je ungleichmäßiger die Korngröße eines Sandes ist, um so größer ist der Verbrauch für eine bestimmte Schnittleistung. Die Form der Körner erwies sich ohne wesentliche Bedeutung. Ein Sand mit überwiegend (80%) runden Körnern ergab gute Leistung. Wichtig ist weiter das Verhältnis der bei einmaligem Durchgang durch die Säge gespaltenen u. zerkleinerten Körnern zu den unbeschädigt gebliebenen, da hierdurch die Schnittleistung eines Sandes stark beeinflußt wird. Es hängt ab von der mineralog. Zus. des Sandes u. der Form u. Festigkeit der Körner. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrje] **8**. Nr. 10. 22—31. 1933.) Röll.

A. G. Jelissejew und **N. A. Chmelewskaja**, *Untersuchung des zum Polieren von Marmor verwendeten „Italienischen Pulvers“.* Zweck der Unters. war die Auffindung eines Ersatzmittels für das zur Marmorpolitur verwendete „italien. Pulver“ (= Zinnasche), da dieses in der U. S. S. R. wegen Rohstoffmangels nicht hergestellt werden kann. Die Analyse eines solchen Pulvers ergab eine Zus. aus 86,0% SnO_2, 8,3% BaO, 3,9% SiO_2, 2,3% R_2O_3. Ein Vers. mit SnO_2, die aus Sn durch Auflösen in HNO_3 hergestellt war, ergab gute Verwendbarkeit, womit bewiesen war, daß irgendeine besondere Herst.-Methode für das Pulver nicht notwendig ist. Verss. mit verschiedenen anderen Poliermitteln ergaben ungenügende Resultate, die zeigten, daß der Polieffekt an eine bestimmte gleichmäßige Teilchengröße des Polierpulvers gebunden ist. Diese

wurde bei Zinnasche mkr. zu 2,3 μ gefunden. Als Ergebnis der Prüfung verschiedener Materialien ergab sich, daß ein durch Fällen einer 12%ig. Alaunlsg. mit NH_3, Waschen, Glühen u. Zerkleinern erhaltenes Al_2O_3-Pulver das SnO_2 zu ersetzen vermag. Die Poliergüte wurde an der Zerstreuung eines auf die polierte Fläche durch einen schmalen Spalt geworfenen Lichtbündels festgestellt. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrje] 8. Nr. 10. 37—40. 1933.) Röll.

Oscar Knapp, *Die Fortschritte der Glasindustrie im Jahre 1933.* (Vgl. C. **1934**. I. 1096.) Übersicht über die Arbeiten auf dem Gebiet des Aufbaues, der Bestandteile u. der Eigg. der Gläser. (Glashütte **64**. 315—16. 14/5. 1934.) Röll.

Friedrich Vogel, *Tonerdesilicate als Rohstoffe in der Glasfabrikation.* Hinweis auf die Bedeutung der russ. *Nepheline* für die deutsche Glasindustrie. (Glashütte **64**. 271—72. 23/4. 1934.) Röll.

N. I. Ssamssonow, *Über die Rolle der Ammoniumsalze bei der Glasschmelze.* Nach den Erfahrungen der Praxis begünstigt ein Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ die Glasschmelze, indem der Schmelzvorgang u. die Läuterung beschleunigt wird. Vf. erklärt dies damit, daß das Na_2CO_3 des Gemenges noch während der Lagerung mit $(NH_4)_2SO_4$ reagiert, wobei das entweichende NH_3 die Luft aus dem Gemenge verdrängt, was günstig auf die Schmelze wirken soll. Das entstehende Na_2SO_4 fördert die Läuterung. Eine Zusatz von NH_4NO_3 oder NH_4Cl kann demnach nicht günstig wirken, da die entstehenden Nitrate u. Chloride Gispenbldg. begünstigen u. die Glasqualität verschlechtern. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] **1934**. 23—25. Jan.) Röll.

Max Thomas-Welzow, *Glasschmelzen mit Natriumwolframat.* Blaufärbung von Gläsern mittels Na_2WO_4 ist auch durch Reduktionsmittel nicht zu erreichen. Grünliche u. bläuliche Färbungen, die bei solchen Schmelzen entstehen, sind auf Verunreinigungen durch Fe zurückzuführen. Borat- u. Kalkalkaligläser nehmen beträchtliche Mengen Wolframat auf. Bei Zugabe zu großer Mengen scheidet sich das Wolframat als solches ab. Bleigläser dagegen trüben sich schon bei den geringsten Spuren von Na_2WO_4; das Wolframat scheint dabei nicht als solches auszufallen, sondern die Entglasung des Glases zu bewirken. (Glashütte **64**. 211—14. 26/3. 1934.) Röll.

B. W. Chowanski, A. J. Morosow und **A. A. Nagornyi**, *Herstellung von Glühlampenkolbenglas in Wannenöfen.* In Fortsetzung eines früheren Berichtes (C. **1934**. I. 1233) schildern Vff. die Betriebserfahrungen beim Wannenbetrieb für Kolbenglas. Es hat sich gezeigt, daß die Qualität des Wannensteinmaterials von maßgebendem Einfluß auf die Glasqualität ist. Aus diesem Grund wird auch die Verwendung von Schwimmern u. Kränzen abgelehnt, da sie zu Schlierenbldg. Veranlassung geben. Die Beseitigung von Unreinigkeiten geschieht durch regelmäßiges Abschöpfen des Glasspiegels in Arbeitspausen. Weiterhin ist auf möglichste Homogenität des Gemenges u. auf gleichmäßige Wannentemp. zu achten. Auch das richtige Anfangen des Glases an der Pfeife trägt zur Verminderung des Ausschusses bei. Dieser betrug bei einer Produktion von $1^1/_2$—3 Mill. Kolben monatlich im Durchschnitt 12—18%. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] **1933**. Nr. 10. 8—11.) Röll.

I. I. Kitaigorodski und **A. I. Polinkowskaja**, *Ersatz des Bleioxyds im Glühlampenglas durch andere Oxyde.* Vorl. Mitt. Vff. versuchen, das PbO eines Glassatzes für Lampenkolben (mundgeblasen) durch MgO, CaO, BaO u. ZnO zu ersetzen. Das Grundglas hatte die Zus. SiO_2 61%, PbO 25%, Na_2O 7%, K_2O 7%. Es zeigte sich, daß nur bei einem teilweisen Ersatz des PbO durch BaO ein Glas resultierte, das in seinen Eigg. (Viscosität bei 1200°, Erweichungspunkt, Ausdehnungskoeff., D.) dem Grundglas weitgehend ähnelte. Auch ZnO kann in geringen Mengen (5%) das PbO ersetzen. MgO in Mengen von 5—15% ist nicht brauchbar. Auch die Einführung von CaO ändert die Eigg. des Grundglases weitgehend u. kann nicht empfohlen werden. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] **1934**. 39—41. Jan. Staatl. Glas-Versuchsinst.) Röll.

K. Nakanishi, *Einfluß von Gasen auf die Eigenschaften von Glas.* VI. *Einfluß einer Wärmebehandlung von Glas auf seine Versilberungsfähigkeit.* (V. vgl. C. **1934**. I. 2022.) Ein Natronkalkglas u. ein Bleiglas wurden in Luft bzw. O_2 auf Tempp. unter u. über ihrem Erweichungspunkt erhitzt u. darauf mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. + Rochellesalz versilbert. Es zeigte sich, daß auf Gläsern, die in O_2 erhitzt waren, die Ag-Abscheidung schneller vor sich ging, als bei den in Luft oder gar nicht erhitzten. Wurden die Gläser über ihren Erweichungspunkt erhitzt, so ging die Ag-Abscheidung schneller von statten als bei den nicht erhitzten, dagegen langsamer, wenn sie unter ihren Erweichungspunkt erhitzt worden waren. Im letzteren Fall war die Abscheidung

umgekehrt proportional der Erhitzungstemp. u. -zeit, im ersteren Fall dagegen direkt proportional. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **36**. 595 B—96 B. Nov. 1933 [nach engl. Ausz. ref.].) Röll.

K. Nakanishi, *Einfluß von Gasen auf die Eigenschaften von Glas.* VII., VIII. *Einfluß einer Wärmebehandlung von Glas auf seine Versilberung.* (VI. vgl. vorst. Ref.) 4 verschiedene Gläser mit Erweichungstempp. von ca. 580, 550 u. 510° wurden in Luft unter vermindertem (4 ccm Hg) u. etwas erhöhtem Druck längere Zeit auf verschiedene Tempp. erhitzt u. danach mit einem Ag-Spiegel versehen. Erhitzung bei niedrigem Druck für kurze Zeit begünstigt die Bldg. des Ag-Spiegels. Dagegen läßt sich Glas, das 5 Stdn. auf ca. 250° unter dem Erweichungspunkt oder 3 Stdn. auf ca. 50° unter dem Erweichungspunkt erhitzt wurde, schlechter versilbern. Am günstigsten ist eine Erhitzung auf 50—100° unter dem Erweichungspunkt bei vermindertem Druck während 30—60 Min. Vf. führt dies darauf zurück, daß bei kurzer Erhitzung die die Versilberung hindernden Gase aus der Glasoberfläche entweichen, während bei weiterer Erhitzung die zunehmende chem. Resistenz des Glases eine Rk. des für die Versilberung günstigen Alkalis mit dem Ag verhindert. (J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **36**. 672 B—73 B. Dez. 1933 [nach engl. Ausz. ref.].) Röll.

—, *Über das Versilbern des Flachglases.* Arbeitsvorschrift für das Seignettesalzverf. u. das Verf. mit invertierter Zuckerlsg. Hinweis auf Fehlerquellen. (Glashütte **64**. 303—05. 7/5. 1934.) Röll.

W. W. Gontscharow und **R. Kaschteljan**, *Über den Ton von Popasnaja.* Der Fundort liegt in der Nähe der Gruben von Tschassow-Jar; die untersuchten Proben ähneln den guten Sorten des Tschassowjar-Tones u. sind für feuerfeste Baustoffe, Porzellan u. Steingut gut verwendbar. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] **1933**. Nr. 10. 17—19.) Röll.

A. W. Wolshenski, *Über die Bindeeigenschaften von rohen Tonen.* Bericht über Verss. zur Herst. von *Fibrolith*, einem Baustoff aus Holzwolle mit mineral. Bindemitteln u. der D. 0,55, unter Verwendung natürlich vorkommender Tone. Es zeigte sich, daß das Abbinden des Gemisches von Holzwolle, gebranntem Kalk u. Ton wesentlich abhängt vom Verteilungsgrad des Tones, insbesondere vom Anteil der Teilchen unter 5 μ. Nur mit Tonen, die genügend Teilchen unter 5 μ enthalten, lassen sich gut abbindende Fibrolith-Platten mit genügender Festigkeit erzielen. (Baumaterialien [russ.: Stroitelnyje Materialy] **1933**. Nr. 8. 27—31.) Röll.

Karel Thon, *Über den Aufbau von Feuertonmassen.* Für den Masseversatz von Feuertonwaren verwendet man am besten als Grundton einen fetten, bildsamen u. feuerfesten Ton, der schon für sich allein ein gutes Resultat ergibt. Als Zusatzton dient einerseits ein Ton mit mehr Alkali, der leicht zu Glasurhaarrissen neigt u. andererseits ein Ton mit größerem Anteil von feinverteilter SiO_2, der allein verwendet, Absprengungen verursacht. Die Zusätze sollen 20% nicht übersteigen, damit die Grenze der Verwendbarkeit des Haupttones nicht überschritten wird. Eine solche M. gestattet eine gewisse Elastizität gegenüber Schwankungen u. Ungleichheiten im Rohmaterial. Großes Sinterungsintervall wird verlangt. Der alkalireiche Ton soll verhältnismäßig kolloidal sein, auf Alkalien leicht reagieren u. eine viscose Gußmasse bilden. Im Hinblick auf die Schonung der Gipsformen darf die trockene M. nicht mehr als 0,4% Alkali erfordern. Die Sinterung wird besser durch einen in der letzten Periode reduzierend geführten Brand als durch Flußmittel erreicht. Die zugesetzte Schamotte soll nicht glasig gesintert sein, da sonst die Rohtone daran nicht gut haften. Wie die Erfahrung lehrt, soll der Versatz nicht wie eine Schamottemasse für feuerfeste Ware angesetzt werden, d. h. aus feuerfesten Steinguttonen mit einer größeren Menge von Rohkaolinen, da dann Glasurschwierigkeiten entstehen u. mit großer Porosität gerechnet werden muß. Fehlende Komponenten, SiO_2 u. Flußmittel sind durch Tone zuzugeben, die diese Stoffe enthalten. Die rationelle Zus. kann bis 80% Gesamttonsubstanz, etwa 5% Feldspat u. im übrigen freien Quarz ergeben. Es werden ferner eine Reihe von Punkten aufgestellt, wie z. B. Wasserlöslichkeit, Anmachewasserbedarf, Trocknung, Auslaufzeit usw., die genau kontrolliert werden sollen. Über Schamottezusatz u. geeignete Schamottegewinnung werden noch einige Ausführungen gemacht. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **42**. 184—87. 200—201. 19/4. 1934.) Schius.

F. A. Senkowitsch, *Schamottemassen aus Buskulsktonen.* Unters. der Tone auf chem. u. techn. Eigg. u. Verwendungsbereich der daraus hergestellten Fabrikate (mäßig hoch beanspruchte feuerfeste Steine). (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] **1**. Nr. 9. 24—29. 1933. Leningrad.) Röll.

N. A. Migulin, *Brennen von Schamottefabrikaten mittels Anthrazit.* Bei geeigneter Ofenkonstruktion läßt sich Schamotte mittels Anthrazit einwandfrei brennen. Die für den Brand wünschenswerte Temp.-Kurve läßt sich ohne Schwierigkeiten einhalten. Verschlackung der Roste trat nicht ein. Das Fehlen flüchtiger Bestandteile, die teilweise erst hinter dem Brennraum verbrennen, erhöht die Wirtschaftlichkeit des Anthrazit gegenüber gewöhnlichen Kohlen. Der Brennstoffverbrauch ließ sich von 0,32 t pro t Schamotte auf 0,24 t herabsetzen. (Feuerfeste Mater. [russ.: Ogneupory] **1**. Nr. 9. 18—24. 1933. Charkow.) RÖLL.

S. M. Rojak, L. D. Jerschow und **M. P. Elinson**, *Hochwertiger Puzzolantrass-Portlandzement.* Vff. untersuchen den Einfluß der Mahlfeinheit auf die Abbindegeschwindigkeit eines Puzzolan-Portlandzementes. Das Mischungsverhältnis der Komponenten betrug 50 : 50, dazu kamen 3% Gips. Es zeigte sich, das mit steigender Mahlfeinheit auch die Qualität des Zementes erheblich wächst u. zwar nimmt sowohl die Geschwindigkeit des Abbindens als auch die mechan. Festigkeit des abgebundenen Zementes zu. Die Mahlfeinheit der besten Proben war so bemessen, daß 4—5% auf dem 4500-Maschensieb blieben. (Zement [russ.: Zement] **1**. Nr. 6/7. 3—8. 1933.) RÖLL.

W. M. Lerch und **R. H. Bogue**, *Die Hydratationswärme von Portlandzementbrei.* (Vgl. C. **1934**. I. 3906.) Für 7 Zemente, die mit 40% W. angemacht wurden, wurde die Wärmeabgabe beim Abbinden bei 25 u. 35° bestimmt. Die Lösungswärmen wurden bei einem Alter der Proben von 1, 3, 7, 28, 90 u. 180 Tagen ermittelt. Die 2-Tage-Werte wurden nach der direkten Methode gemessen. Mehr als die Hälfte der gesamten Abbindewärme wird in 1—3 Tagen abgegeben, mehr als $^3/_4$ in 7 Tagen u. 83—91% in 6 Monaten bei einer 35°-Lagerung der Proben. Hoher Trisilicat- u. Trialuminatgeh. ergeben hohe Hydratationswärmen. Mit abnehmender Korngröße nehmen die Hydratationswärmen zu, u. zwar um so mehr, je jünger die Proben sind. — Die Bldg. des Calciumsulfoaluminats aus 3 $CaO \cdot Al_2O_3$ u. Gips erfolgt unter einer Wärmeabgabe von 149 cal/g SO_3. (Concrete, Cement Mill. Edit. **42**. Nr. 5. 39—42. Mai 1934.) GRON.

Lennart Forsén, *Über die Klinkermineralien und ihre Bildung.* Die wichtigsten Klinkerkomponenten sind der Alit ($3CaO \cdot SiO_2$), Belit (α-$2CaO \cdot SiO_2$), Celit ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$). Wegen der beim Zementbrennen zur Verfügung stehenden kurzen Zeit wird nicht ein Endgleichgewicht gemäß dem RANKINschen Diagramm erreicht. Für techn. Brennbedingungen ist vielmehr die höchste Kalkgrenze durch folgende Formel gegeben: $2{,}8 \cdot \%\ SiO_2 + 1{,}4 \cdot \%\ Fe_2O_3 + f\,(\%\ Al_2O_3 - 0{,}64 \cdot \%\ Fe_2O_3)$. Aus den Gleichgewichtsdiagrammen ergibt sich für den Faktor f im System $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ der Wert $1{,}18 \cdot \%\ Al_2O_3$, im System $CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3$ der Wert $f = 1{,}33 \cdot \%\ Al_2O_3$. An Hand einer umfangreichen Literatur wird die Abhängigkeit der Kalkbindung von der Erhitzungszeit diskutiert, die für die techn. Zementherst. wichtig ist. Die übliche Berechnung der Klinkerkomponenten nach BOGUE, die Endgleichgewicht voraussetzt, ist für den techn. Portlandzement nicht gültig. Erst durch Fetsstellung der Restschmelze, ohne freien Kalk, in Verb. mit der mkr. Unters. kann die Zus. der Klinker erhalten werden. (Angew. Chem. **47**. 162—63. 17/3. 1934.) ELSNER v. GRONOW.

Werner Benz, *Formeln und Schaubilder zur Abgaskontrolle beim Klinkerbrennen.* Rauchgasanalyse wird zum Kohlenverbrauch u. der Ofenleistung in Beziehung gesetzt; Diagramme werden aufgestellt, aus denen dann die richtige Ofenbeschickung abgelesen werden kann. (Zement **23**. 263—68. 10/5. 1934.) K. O. MÜLLER.

P. I. Bashenow und **W. A. Alexandrowski**, *Die Verwendung von Martinofen- und Kupolofenschlacken für gegossene Steine.* Es werden 5 verschiedene Martin- u. Kupolofenschlacken (Analysen s. Original) getrennt u. in verschiedenen Kombinationen geschmolzen u. in Formen vergossen. Für die Verwendbarkeit der einzelnen Schlacken für gegossene Steine ergibt sich folgendes: Reine Martinofenschlacken sind für die Herst. gegossener Steine nicht brauchbar, da ihr F. zu hoch liegt u. die Schmelze zu zähflüssig ist. Die gegossenen Steine platzen meist beim Kühlen. Reine Kupolofenschlacken lassen sich dagegen leicht schmelzen u. gießen; die Steine sind gut haltbar. Auch in Kombination mit Martinofenschlacken (1 : 1) lassen sich befriedigende Resultate erzielen. Die Schlacken müssen auf Korngrößen von ca. 2 cm zerkleinert u. durch Magnetscheider von ihrem Fe-Geh. (3—5%) befreit werden. Die günstigste Gießtemp. ist 1200°; die Steine müssen noch rotglühend in den Kühlofen gebracht werden, um Platzen zu vermeiden. Die Steine haben gute mechan. Festigkeit (etwa wie natürlicher Diabas oder Basalt) u. gute Widerstandsfähigkeit gegen Abschleifen. Da sie in Säuren l. sind, sind sie für Auskleidung von chem. Apparaturen nicht zu verwenden, wohl aber für alle Bauzwecke u. als Isolationsmaterial für Niederspannung,

Mühlsteine, Kugelmühlenfutter etc. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrje] **8**. Nr. 10. 14—22. 1933.) Röll.

N. G. Ssergiew, *Die Verwendung der Abfälle aus der Fabrikation von Talkochloritsteinen.* Das bei der Bearbeitung von Talkochloritsteinen abfallende Material läßt sich unter Zusatz von $^1/_{12}$ seiner Menge an Sorelzement zu künstlichen Steinen pressen (Preßdruck ca. 250 at), die in ihren Eigg. dem natürlichen Talkochlorit gleichkommen u. ihn teilweise übertreffen. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrje] **8**. Nr. 10. 40—48. 1933.) Röll.

A. N. Awgustinik und **D. I. Smirnow**, *Vakuumschnellmethode zur Bestimmung der Porosität.* Die zu prüfenden Körper werden in einem Exsiccator unter einer Fl. 10 Min. unter Wasserstrahlpumpenvakuum gehalten. Die Differenz des Gewichtes des Körpers vor u. nach der Tränkung ergibt die aufgenommene Fl.-Menge, aus der sich die Porosität ergibt. Als Tränkfl. kann W. oder in Fällen von in W. l. Körpern auch Petroleum dienen. Die gefundenen Werte stimmen gut überein mit solchen, die durch Auskochen der Körper in W. gefunden wurden. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] **1934**. 33—34. Jan.) Röll.

W. Farski, *Zur Methodik der Tonuntersuchung. Die Methode des fixierten Prozesses.* Um die Änderung der physikal. Eigg. in Abhängigkeit von der Brenntemp. in einem einzigen Vers. feststellen zu können, verfährt Vf. so, daß er einen länglichen Körper aus dem zu untersuchenden Ton in den Dimensionen 1 × 2 × 25 cm in einem Muffelofen brennt. In der Muffel wird eine solche Temp.-Verteilung eingestellt, daß an dem einen Ende des Körpers seine Schmelztemp. (vorher durch Brennen eines Probekegels ermittelt) herrscht, an dem anderen eine solche, daß eine Porosität von 20% zustandekommt. Der Temp.-Verlauf längs des Körpers während des Brandes wird durch Thermoelemente gemessen. Auf den Tonkörper ist vor dem Brand eine Strichteilung mit 5 mm Strichabstand aufgetragen worden. Nach dem Brand kann z. B. die an der Teilung leicht meßbare Brennschwindung für die einzelnen Teile des Körpers in Beziehung zu der dort festgestellten Brenntemp. gebracht werden; ebenso kann durch Zersägen des Körpers die Porosität der einzelnen Teile untersucht werden. Die Methode bietet den Vorteil, daß sie mit einem Vers. die Übersicht über das Verh. eines Tones in einem weiten Temp.-Bereich gibt. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] **1934**. 37—39. Jan.) Röll.

Hartford-Empire Co., übert. von: **Vergil Mulholland**, Hartford, Conn., V. St. A., *Herstellung von Glas.* Die Ausgangsstoffe werden in üblicher Weise im Schmelzofen geschmolzen; dann wird die M. im Läuterofen in dünner Schicht von der Oberfläche her durch die ganze Glasschicht gleichmäßig erhitzt. Die weitere Behandlung geschieht in der üblichen Weise. Zeichnung. (**A. P. 1 953 023** vom 18/2. 1927, ausg. 27/3. 1934.) M. F. Müller.

Owens-Illinois Glass Co., übert. von: **Games Slayter**, Columbus, O., V. St. A., *Herstellung von gefärbtem Glas.* Der Farbstoff wird auf das Glas bei gewöhnlicher Temp. aufgebracht, dann wird das Glas langsam vorgewärmt u. schließlich an der Oberfläche, aber immer nur stellenweise fortschreitend, so stark erhitzt, daß der Farbstoff mit dem Glas zusammenschm. (**A. P. 1 949 884** vom 14/7. 1932, ausg. 6/3. 1934.) M. F. Müller.

C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H., Deutschland, *Sicherheitsglas* aus zwei durch eine Zwischenschicht verbundenen Glasscheiben, dad. gek., daß die Zwischenschicht aus wenigstens 3 Einzelschichten zusammengesetzt ist, von denen die den Glasscheiben benachbarten Schichten aus Cellulosederivv. bzw. deren Mischungen oder Kunstharzen mit 100% oder mehr Weichmachungsmitteln bestehen u. temperaturbeständige Klebmittel darstellen, während die 3. mittelste Schicht aus Cellulosehydrat, Celluloseestern oder -äthern mit einem gewissen, wesentlich geringeren Geh. an Weichmachungsmitteln besteht u. sich durch Festigkeit u. Zähigkeit auszeichnet. Zweckmäßig beträgt die Dicke wenigstens einer Klebschicht mehr als $^1/_{10}$ mm. Die Summe der Stärken der Glasplatten soll etwa der Summe der Stärken der Zwischenschichten entsprechen. Als Mittelschicht verwendet man beispielsweise einen Film aus Cellulosetriacetat oder -acetobutyrat, als Klebschichten Cellulosediacetat mit 250% Polyglycerinessigsäureester oder Polyvinylacetat mit 50% Dibutylphthalat. (**F. P. 758 954** vom 28/7. 1933, ausg. 26/1. 1934. D. Priorr. 29/7. u. 9/12. 1932.) Salzmann.

Soc. Générale d'Optique Soc. An. des Anciens Établissements Huet & Cie. und **Jumelles Flammarion**, Frankreich, *Sicherheitsglas*, bestehend aus zwei parallelen

Glasscheiben, zwischen denen eine klare, durchsichtige u. viscose Fl. unter Vermeidung von Blasenbldg. angeordnet ist. Zeichnung. (**F. P. 761 820** vom 20/12. 1932, ausg. 28/3. 1934.) M. F. Müller.

Klas Erik Jansson, Stockholm, Schweden, *Kugelsicheres Glas.* Der Glasbestandteil u. der aus in hohem Grad nachgebendem, aber doch zähem Material hergestellte, nicht splitternde Bestandteil des Duraxglases sind derart unterteilt, daß das Glas an der Stelle des Geschoßeinschlages in möglichst feinen Splittern in das splitterfreie Material eingetrieben wird, so daß die lebendige Kraft des Geschosses durch Formveränderung u. innere Reibung bei dem so entstandenen Gemisch verbraucht wird. — Eine Presse zur Herst. des Glases wird beschrieben. (**Finn. PP. 15 695** vom 4/4. 1932, ausg. 26/4. 1934. D. Prior. 11/9. 1931, u. **15 696** vom 5/4. 1932, ausg. 26/4. 1934. D. Prior. 9/12. 1931.) Drews.

Klas Erik Jansson, Stockholm, Schweden, *Splittersicheres Drahtglas.* Zwischen zwei Glasscheiben ist als elast. Zwischenschicht eine in üblicher Weise mit Drahteinlage versehene, aus einem plast. Material bestehende Schicht angeordnet. (**Finn. P. 15 577** vom 20/2. 1932, ausg. 26/2. 1934.) Drews.

Mississippi Glass Co., New York, übert. von: **Charles B. Kingsley**, Clairton, Pa., V. St. A., *Herstellung von Drahtglas* durch Eintauchen von Drahtgewebe, das innerhalb der fl. Gasmasse über gekühlte Walzen läuft, in geschmolzenes Glas u. Durchleiten durch Preßwalzen, die die Dicke u. Gleichmäßigkeit des Glases regeln. Zeichnung. (**A. P. 1 945 695** vom 7/11. 1929, ausg. 6/2. 1934.) M. F. Müller.

Corning Glass Works, Corning, V. St. A., *Herstellung gegossener feuerfester Gegenstände* durch Einbringen von feuerfestem Material in geschmolzenem u. in ungeschmolzenem, zerkleinertem Zustande in Gießformen, dad. gek., daß 1. ungeschmolzenes, feuerfestes Material von solchem spezif. Gewicht u. in so großen Stücken verwendet wird, daß es in dem geschmolzenen Material zu Boden sinkt, — 2. die Bruchstücke des ungeschmolzenen Materials in solcher Menge zugefügt werden, daß sie wenigstens im mittleren Teil des Bodens des gegossenen Gegenstandes eine zusammenhängende Schicht bilden, — 3. die Stücke des ungeschmolzenen Materials zugefügt werden, nachdem die Form wenigstens zum Teil mit geschmolzenem, feuerfestem Material gefüllt worden ist. (**D. R. P. 595 983** Kl. 80b vom 4/6. 1932, ausg. 25/4. 1934.) Hoffm.

Titanium Alloy Mfg. Co., New York, übert. von: **George F. Comstock**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung feuerfester Gegenstände.* Grobkörniger calcinierter Magnesit (4-Maschensieb) wird mit einer pulverförmigen Zirkon-Magnesitmischung, welche über 70% Zirkon enthält, vermischt, worauf die M. nach dem Verformen bei etwa 2800° F gebrannt wird. (**A. P. 1 952 120** vom 21/4. 1931, ausg. 27/3. 1934.) Hoffmann.

Battelle Memorial Institute, übert. von: **Clyde E. Williams** und **John D. Sullivan**, Columbus, O., V. St. A., *Herstellung eines basischen feuerfesten Materials.* Ba- u. Mg-Salze werden durch Calcinieren in Oxyde übergeführt, die miteinander vermischt u. im elektr. Ofen zusammengeschmolzen werden. (**A. P. 1 954 552** vom 29/7. 1932, ausg. 10/4. 1934.) Hoffmann.

Willoughby E. Snyder, Allentown, Pa., V. St. A., *Herstellung von Zement.* Kalk u. Ton werden getrennt bei Tempp. unterhalb der Sinterpunkte gebrannt. Das gewonnene CaO wird durch Löschen mit W. in ein feines Pulver übergeführt, welches mit dem vorgebrannten zerkleinerten Ton vermischt u. bis zur Sinterung gebrannt wird. Die Klinker werden zu Zement gemahlen. (**A. P. 1 948 433** vom 30/3. 1933, ausg. 20/2. 1934.) Hoffmann.

Niels Nielsen, Frederiksberg, Dänemark, *Herstellung von Zement.* Schlicker aus Zementrohmaterial wird auf eine gasdurchlässige Unterlage gegossen, durch h. Gase getrocknet u. hierauf in den Brennofen eingeführt. (**E. P. 407 941** vom 24/9. 1932, ausg. 26/4. 1934.) Hoffmann.

Adolphe Busch, Antwerpen, Belgien, *Trocknen von Zementrohschlamm.* In einen Drehrohrofen, der von h. Gasen durchzogen wird, wird parallel zur Ofenachse Zementrohschlamm eingespritzt, der auf in dem Rohr angeordnete Prallflächen auftrifft, von hier gegen die Wandung des Ofens geschleudert wird u. dabei trocknet. (**A. P. 1 954 401** vom 25/11. 1932, ausg. 10/4. 1934. Blg. Prior. 11/12. 1931.) Hoffmann.

Gustave Cooymans, Antwerpen, Belgien, *Beschicken von Zementöfen oder dergleichen mit schlammigem Rohmaterial.* Man läßt den Schlamm entweder direkt an den Ofenwandungen oder an im Ofen angeordneten Ketten herunterrieseln. (**Finn. P. 15 722** vom 3/12. 1932, ausg. 26/4. 1934. Belg. Prior. 11/12. 1931.) Drews.

Arno Andreas, Münster i. W., *Brennen von Zement im Schachtofen*, wobei das Brenngut in losem, nicht geziegeltem oder brikettiertem Zustande zusammen mit festem Brennstoff aufgegeben u. Luft mit hohem Druck eingeblasen wird nach D. R. P. 577616, dad. gek., daß die in die Sinterzone bzw. unterhalb derselben eingeblasene Luft mit O angereichert wird. (**D. R. P. 597 103** Kl. 80c vom 5/6. 1927, ausg. 17/5. 1934. Zus. zu D. R. P. 577 616; C. 1933. II. 591.) Hoffmann.

Alexander Greig Fleming, Montreal, Quebec, Canada, *Alkalibeständiger Zement.* Der Fe_2O_3-Geh. des Zementes soll nicht geringer sein als die mit 1,57 multiplizierte Differenz zwischen dem Prozentsatz des Al_2O_3 u. der Zahl 2,00 u. nicht größer als der Prozentsatz des Al_2O_3 multipliziert mit 1,57. Das SiO_2-Verhältnis soll zwischen 2,5 u. 3,1 liegen. Freies CaO soll nicht über 0,50% im Zement enthalten sein. (**Can. P. 320 289** vom 28/10. 1931, ausg. 8/3. 1932.) Hoffmann.

Titanium Alloy Mfg. Co., New York, übert. von: **George F. Comstock**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Feuerfester schlackenbeständiger Zement*, bestehend aus 50 (Teilen) fein gemahlenem totgebranntem Magnesit, 15 fein gemahlener elektr. geschmolzener Magnesia, 25 gereinigtem Zirkonsand u. 10 gereinigtem Zirkonmehl. Die Mischung wird mit Hilfe einer Wasserglaslsg. der D. 1,3 zu einem Mörtel angemacht. (**A. P. 1 952 119** vom 21/4. 1931, ausg. 27/3. 1934.) Hoffmann.

Acqua-Pruf, Inc., Newark, übert. von: **Richard E. A. De Bow**, Bradley Beach, N. J., V. St. A., *Wasserdichtmachen von Zement.* Zementmörtel wird mit einer Mischung aus Lsgg. aus $CaCl_2$, Tannin u. Wasserglas, in denen Lampenruß, Infusorienerde u. venetian. Rot suspendiert sind, vermengt. (**A. P. 1 951 186** vom 10/12. 1929, ausg. 13/3. 1934.) Hoffmann.

Cement Process Corp., V. St. A., *Herstellung zementähnlicher Bindemittel* durch inniges Vermischen von CaO mit feinstverteiltem SiO_2- oder Al_2O_3-haltigem Material in Ggw. von soviel W., wie zum Hydratisieren des CaO erforderlich ist. Die M. kann mit Portlandzement vermischt werden. Ihr können auch gebräuchliche Abbindebeschleunigungsmittel oder Stoffe zum Wasserdichtmachen zugesetzt werden. (**F. P. 759 219** vom 8/7. 1933, ausg. 31/1. 1934. A. Prior. 20/7. u. 23/11. 1932.) Hoffm.

Victor Trief, Belgien, *Herstellung von Bindemitteln auf nassem Wege.* Hochofenschlacke u. Gips werden unter Zusatz von W. zu einer Paste vermahlen, welche lagerfähig ist u. welche vor dem Gebrauch mit den zum Erhärten erforderlichen Katalysatoren vermischt wird. (**F. P. 760 013** vom 16/8. 1933, ausg. 15/2. 1934. Blg. Priorr. 31/5. u. 11/7. 1933.) Hoffmann.

Pierre Laporte, Frankreich, *Herstellung von Zellenbeton.* In einer Betonmischmaschine werden Zement o. dgl. Bindemittel mit W. u. einem alkal. kolloidalen Stoff von geeigneter Oberflächenspannung (z. B. *Alkalialbuminat*) gemischt; in die M. wird während des Mischvorganges Luft eingepreßt, welche in Form kleiner Bläschen in der Baustoffmischung gleichmäßig verteilt wird. Gebräuchliche Füllstoffe können der M. zugesetzt werden. (**F. P. 762 080** vom 28/12. 1932, ausg. 3/4. 1934.) Hoffmann.

American Reenforced Paper Co., Attleboro, Mass., V. St. A. (Erfinder: **E. T. Andersen** und **L. N. Weber**), *Schutz von Beton und Verlangsamen seiner Trocknung.* Die der Einw. der Atmosphäre ausgesetzte Oberfläche von frisch gegossenem Beton wird mit einem zusammengesetzten, wasserdichten, blattförmigen Material überdeckt. Die äußeren Teile dieses Materials bestehen aus Papierschichten, die untereinander durch ein zwischen diesen Schichten eingelagertes, wasserundurchlässiges Kleistermittel verbunden sind. Die Betonoberfläche wird also nur durch die äußere Papierschicht berührt. Das wasserdichte Papier bleibt während der ganzen Erhärtungsdauer auf dem Beton. Auf diese Weise werden vor allem Verfärbungen des Betons vermieden. Als wasserdichtes Kleistermittel wird Asphalt genannt. (**Schwed. P. 75 740** vom 27/11. 1931, ausg. 1/11. 1932.) Drews.

Adolf Kiefer, Winterthur, Schweiz, *Herstellung einer witterungs- und volumenbeständigen, säurefreien Zementbetonmasse mit Holzmehl als Füllstoff*, dad. gek., daß man Holzmehl, welches mit einem Fettkalkhydrat innig vermischt u. verrieben wurde, trocken mit Portlandzement vermischt u. die Mischung mit W. anfeuchtet. (**Schwz. P. 166 136** vom 9/12. 1932, ausg. 1/3. 1934.) Hoffmann.

Flintkote Co., Boston, Mass., übert. von: **Harold L. Levin**, Nutley, N. J., V. St. A., *Fußbodenbelagsmasse*, bestehend aus Zement, mineral. Füllstoffen u. einer wss. Bitumendispersion. Der M. wird ein Abbindebeschleunigungsmittel ($CaCl_2$) in solchen Mengen zugesetzt, daß ein Brechen der Dispersion vor dem Abbinden vermieden wird. (**Can. P. 318 861** vom 17/9. 1930, ausg. 12/1. 1932.) Hoffmann.

Gottlieb Brauchlin, Zürich, Schweiz, *Herstellung eines Bodenbelages.* Auf den Boden werden zwei verschiedene zementhaltige Schichten aufgetragen, von denen die erste aus einem Gemisch von Steinsplitt, Sand, Zement u. einem Abbindebeschleunigungsmittel, wie $CaCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ o. dgl., u. die zweite aus Zement, Sägemehl u. einem Abbindebeschleunigungsmittel besteht. (**Schwz. P. 165 428** vom 21/10. 1932, ausg. 1/2. 1934.) HOFFMANN.

Hugo Andrich, Hamburg, *Herstellung von farbigen, insbesondere grünen Spielplatzoberdecken aus Bimsstein o. dgl. Material* durch Aufbringen von gefärbten Körnungen Bimsstein o. dgl. Material in mehreren Schichten auf die in bekannter Weise vorbereitete Unterlage, dad. gek., daß das Material für die Oberdecke mit einer alkoh. Lsg. eines Teerfarbstoffes gefärbt u. ohne Anwendung eines Bindemittels, z. B. durch Walzen, aufgebracht wird. (**D. R. P. 596 502** Kl. 80b vom 6/1. 1932, ausg. 3/5. 1934.) HOFFMANN.

Frank H. Cass und **Jennings Clark Weaver**, Connell, Wash., V. St. A., *Färben von Sand.* Sand wird mit Lsgg. von wasserlöslichen Farbstoffen u. Leim behandelt u. getrocknet. Auf den Überzug wird eine Leim- oder Harzlsg. aufgebracht. Der gefärbte Sand wird nach nochmaligem Trocknen gesiebt. (**A. P. 1 954 441** vom 2/4. 1931, ausg. 10/4. 1934.) HOFFMANN.

Rezeptbuch für alle Zweige der Keramik. 2. Aufl. Dresden: Verl. „Die Glashütte" 1934. (VII, 174, 24 S.) 8°. Lw. nn. M. 10.—.

VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

L. Tschumi und **J. Stalé**, *Weiterer Beitrag zum Studium des Einflusses der Düngung auf die Alkalescenz der Pflanzenaschen.* (Vgl. C. **1933**. II. 593.) Bei dreijährigen Feldverss. veränderten langsam wirkende P_2O_5-Dünger (Knochenmehl, Sinter- u. Mikrophosphat) im Verein mit K_2O zwar den Geh. der Erdalkalibasen, aber nur wenig das Gleichgewicht dieser Elemente, während l. P_2O_5-Dünger infolge der starken Assimilation der P_2O_5 im 1. Jahre das Gleichgewicht von P_2O_5 u. Erdalkalibasen ganz plötzlich änderten; im 2. Jahre hörte die P_2O_5-Wrkg. auf. Eine jährliche, entsprechend kleinere P_2O_5-Düngung wird daher als wirtschaftlicher angesehen als eine größere alle 3 Jahre. K_2O verursachte eine Ertragssteigerung; seine Einw. auf die Zus. der Asche war unklar. Präzipitiertes Phosphat erhöhte entsprechend seiner chem. Zus. ebenfalls die Erträge u. rief die geringsten Störungen in der Alkalescenz hervor. (Landwirtsch. Jb. Schweiz **48**. 34—48. 1934. Lausanne, Eidg. Agrik.-chem. Anstalt.) LUTHER.

Jones & Laughlin Steel Corp., Pittsburgh, Pa., übert. von: **Milton W. St. John**, O'Hara Township, Allegheny County, Pa., V. St. A., *Düngemittel.* Ammonsulfat u. Kalkstein oder Dolomit werden in trockenem Zustand innig vermischt. Beide Bestandteile werden vorher so fein gemahlen, daß sie durch ein 20-Maschen-Sieb gehen. Man vermischt 50% $(NH_4)_2SO_4$ u. 50% $CaCO_3$ oder 65% $(NH_4)_2SO_4$ u. 35% Dolomit miteinander. Durch die Beimischung des $CaCO_3$ oder Dolomits wird die Versäuerung des Bodens vermieden. (**A. P. 1 951 742** vom 18/1. 1932, ausg. 20/3. 1934.) KARST.

Walter Hoge Mac Intire, Knoxville, Tenn., V. St. A., *Düngemittel.* Dolomit wird bei Tempp. von 670 bis 700° calciniert u. dann mit einem sauren Phosphat, insbesondere Superphosphat, vermischt. Der calcinierte Dolomit enthält wesentliche Mengen $CaCO_3$ u. MgO, jedoch nur geringe Mengen CaO. Durch die Beimischung des Dolomits wird die freie Säure des Superphosphats gebunden u. das vorhandene W. in Krystallwasser übergeführt. Man erhält nach dem Verf. ein trockenes Düngemittel, welches das Verpackungsmaterial nicht angreift. (**A. P. 1 953 419** vom 28/3. 1932, ausg. 3/4. 1934.) KARST.

Ammoniaque Synthétique et Dérivés Soc. An., Belgien, *Kalksalpeter-Düngemittel.* Eine Kalksalpeterlsg., welche auf bekannte Weise aus Kalkstein u. HNO_3 gewonnen wurde, wird in dünner Schicht auf metall. Oberflächen ausgebreitet, mittels h. Gase konz. u. in ein festes Salz übergeführt. Dem festen $Ca(NO_3)_2$ kann noch festes $(NH_4)_2SO_4$ beigemischt werden, worauf eine Siebung des Prod. erfolgt. Es werden körnige, streufähige u. lagerbeständige Düngemittel erhalten. (**F. P. 762 776** vom 23/9. 1933, ausg. 18/4. 1934. Belg. Priorr. 3/10. 1932 u. 21/2. 1933.) KARST.

Arthur Capper, Trustee, Kan., übert. von: **Eugene M. Poirot**, Poirot Farms, Mo., V. St. A., *Düngemittel.* Stroh wird unmittelbar von der Dreschmaschine mittels eines

Förderers u. Luftstromes auf offene Haufen gefördert, wobei gleichzeitig trockene, pulverförmige Chemikalien zugefügt werden, die geeignet sind, das Bakterienwachstum zu beschleunigen. Die Befeuchtung des Strohs in den offenen Haufen geschieht durch Regen. Auf 1 t lufttrockenes Stroh werden etwa 150 Pfund eines Gemisches aus 45% $(NH_4)_2SO_4$, 40% $CaCO_3$ u. 15% eines sauren Phosphats verwendet. In trockenen Jahreszeiten wird die M. mit W. angefeuchtet. Man erreicht nach dem Verf. eine schnelle Zers. der M. zu einem organ. Düngemittel. (**A. P. 1 900 614** vom 25/10. 1929, ausg. 7/3. 1933.) KARST.

Arthur Capper, Trustee, Kan., übert. von: **Eugene M. Poirot**, Poirot Farms, Mo., V. St. A., *Düngemittel.* Stroh, Blätter oder sonstige organ. Abfallstoffe werden während der Förderung auf Haufen innig mit Chemikalien vermischt. Die locker geschichtete M. verrottet nach Durchfeuchtung durch Regen sehr schnell zu einem wertvollen organ. Düngemittel. Eine Vorr. zur Durchführung des Verf. ist beschrieben. (**A. P. 1 900 615** vom 25/10. 1929, ausg. 7/3. 1933.) KARST.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Max Engelmann**, Wilmington, Del., V. St. A., *Saatgutbeizmittel*, auch gegen Pflanzenkrankheiten verwendbar, bestehend aus HgO mit einem Füllmittel. In gleicher Weise verwendbar sind metall. Hg u. seine unl. Salze, wie HgCl, $Hg(NO_3)_2$, bas. Quecksilbersulfat, bas. Quecksilbernitrat usw. (**A. P. 1 915 054** vom 2/2. 1928, ausg. 20/6. 1933.) GRÄGER.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, O., V. St. A., *Beizen von Saatgut.* Durch Anwendung eines nicht färbenden Thiazolderiv., welches eine salzbildende Gruppe trägt, oder dessen Salz, Ester, Äther oder Anhydrid in wss. oder öliger Lsg., in Suspension oder Emulsion oder als verd. Pulver. Beispiele: Rhodanin, Pseudothiohydantoin, Methylamino-, Aminobenz-, Mercaptobenz-, Amino-α-naphtha-, Äthoxyaminobenz- oder Diaminobenzthiazol. (**E. P. 407 708** vom 15/7. 1932, ausg. 19/4. 1934. A. Prior. 18/7. 1931.) GRÄGER.

Vittorio Casaburi, Neapel, *Saatgutstimulations- und -beizmittel.* Hierzu vgl. D. R. P. 568917; C. **1933**. I. 2457. Nachzutragen ist, daß die künstlichen Gerbstoffe auch als Saatgutbeizmittel zu verwenden sind. (**E. P. 386 694** vom 27/7. 1931, ausg. 16/2. 1933.) GRÄGER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Unkrautvernichtung* mittels Chloraten, dad. gek., daß man zwecks beschleunigter Wiederherst. der Lebensmöglichkeit für Pflanzen im Boden leicht zersetzliche Chlorate (außer NH_4ClO_3), wie Fe- oder Sn-Chlorat, verwendet. Zur schnelleren Zers. der Chlorate im Boden kann dieser auch mit Katalysatoren, wie $MgCl_2$, zu gleicher Zeit oder nachbehandelt werden. Nach der Anwendung von Chloraten im allgemeinen wird der Boden mit chloratzerstörenden Stoffen behandelt, z. B. mit Salzen des $Fe^{\cdot\cdot}$, Natriumhydrosulfit oder Alkali- oder Erdalkalidisulfiten, oder auch mit gasentwickelnden reduzierenden Stoffen, wie Nitriten oder Hypophosphiten. (**F. P. 749 973** vom 2/2. 1933, ausg. 2/8. 1933. D. Prior. 3/2. 1932. **Schwz. P. 166 420** vom 22/2. 1933, ausg. 1/3. 1934.) GRÄGER.

Georges Truffaut und **Isaac Pastac**, Frankreich, *Unkrautvertilgungsmittel und seine Anwendung.* Es werden Nitrite, z. B. $Ca(NO_2)_2$ oder $NaNO_2$, allein oder mit anderen wirksamen oder inerten Stoffen angewendet. (**F. P. 751 842** vom 3/6. 1932, ausg. 11/9. 1933.) GRÄGER.

Georges Truffaut und **Isaac Pastac**, Frankreich, *Selektive Unkrautvernichtung zur Verbesserung der Ernten* durch Anwendung von substituierten oder nicht substituierten nitrierten aromat. Oxyverbb., gegebenenfalls in Form ihrer Salze, z. B. 1-Oxy-2-nitrobenzol, 4,6-Dinitro-1,3-dioxybenzol, Mono- oder Polynitromethyloxybenzol, die ein- oder mehrfach nitrierten Oxynaphthaline oder deren Cl-Derivv. Es können auch andere wirksame, inerte, netzende u. düngende Mittel zugesetzt werden. (**F. P. 751 855** vom 4/6. 1932, ausg. 11/9. 1933.) GRÄGER.

Chipman Chemical Co., übert. von: **Ralph N. Chipman**, Bound Brook, N. J., V. St. A., *Zinkchlorathaltiges Unkrautvertilgungsmittel.* Es wird ein Gemisch von 3 Teilen $ZnCl_2$ u. 4 Teilen $NaClO_3$ in W. gel. Damit diese Lsg. die $p_H = 4$ oder darunter hat, wird ihr ein saures Salz oder auch geringe Mengen einer Säure zugesetzt. In Lsg. bildet sich $Zn(ClO_3)_2$. Es kann auch das trockene Salzgemisch ausgestreut werden. (**A. P. 1 924 107** vom 28/3. 1931, ausg. 29/8. 1933.) GRÄGER.

Harold R. Offord und **George R. van Atta**, Berkeley, Cal., V. St. A., *Pflanzenvertilgungsmittel*, bestehend aus der Komplexverb., welche durch Rk. zwischen 1 Teil Kupfercyanid u. nicht weniger als 11 Teilen $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ entsteht u. hauptsächlich

aus Natriumtetrathiosulfatcyanocuprit besteht. (**A. P. 1 913 141** vom 24/7. 1929, ausg. 6/6. 1933.) GRÄGER.

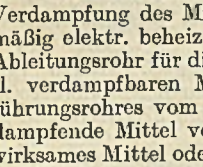
Grasselli Chemical Co., Cleveland, O., übert. von: **Harry C. Young**, Wooster, O., V. St. A., *Fungicid, Insekticid u. dgl.*, bestehend aus S, Manganarsenat u. einem amphoteren Mittel aus der Gruppe der Oxyde, Hydroxyde, der bas. u. der nicht hygroskop. Salze, z. B. $Al(OH)_3$, wasserfreies $Al_2(SO_4)_3$ oder $ZnSO_4$. (**A. P. 1 911 867** vom 1/10. 1930, ausg. 30/5. 1933. **Aust. P. 4772/1931** vom 2/11. 1931, ausg. 11/8. 1932. **E. P. 390 521** vom 1/10. 1931, ausg. 4/5. 1933. A. Prior. 1/10. 1930.) GRÄGER.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, O., übert. von: **Harry C. Young**, Wooster, O., V. St. A., *Fungicid, Insekticid u. dgl.*, bestehend aus S u. geringen Mengen eines anorgan., nicht hygroskop., amphoteren Mittels, aus der Gruppe der Oxyde, Hydroxyde, der bas. u. der nichthygroskop. Metallsalze, wie $Al(OH)_3$, wasserfreies $Al_2(SO_4)_3$ oder $ZnSO_4$. (**A. P. 1 911 868** vom 1/10. 1930, ausg. 30/5. 1933. **E. P. 390 205** vom 1/10. 1931, ausg. 27/4. 1933. A. Prior. 1/10. 1930.) GRÄGER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Schädlingsbekämpfung*, dad. gek., daß Salze von teilweise acylierten Polyaminen, z. B. Oxalsäureoleyldiäthylaminoäthylamid, das Additionsprod. von Dimethylsulfat an Stearyldiäthylaminoäthylamid oder das Kieselfluorwasserstoffsäuresalz von Oleyldiäthylaminoäthylamid, gegebenenfalls zusammen mit anderen wirksamen oder indifferenten Mitteln, verwendet werden. (**Holl. P. 30 347** vom 20/6. 1931, ausg. 15/7. 1933. Schwz. Prior. 21/6. 1930.) GRÄGER.

Ernst Sachs, Berlin-Lichterfelde-West, *Schädlingsbekämpfung*. Die zu verdampfenden oder zu vernebelnden Schädlingsbekämpfungsmittel werden in einen über den Kp. des wirksamen Mittels erhitzten Behälter tropfenweise eingeführt, so daß eine explosive Verdampfung des Mittels eintritt, sobald es auf die erhitzte Fläche fällt. Der zweckmäßig elektr. beheizte u. wärmeisolierte Behälter ist allseitig geschlossen u. mit einem Ableitungsrohr für die entwickelten Dämpfe u. einem Dosiergefäß für die einzuführenden fl. verdampfbaren Mittel versehen. Durch eine schlangenförmige Ausbldg. des Zuführungsrohres vom Dosiergefäß im Innern des erhitzten Behälters kann das zu verdampfende Mittel vorgewärmt werden. In dem Behälter kann sich noch ein anderes wirksames Mittel oder eine Fl. mit höherem Kp., wie S bzw. W. oder Glycerin, befinden, welches bis unter seinen Kp. erhitzt wird. Durch das explosive Verdampfen sollen Teilchen z. B. des erhitzten S mitgerissen werden. Als besonders wirksames, einzuführendes Mittel ist ein Gemisch aus 50% reinem Nicotin (95—98%ig), 20% β-Naphthol, 20% Glycerin u. 10% Isobutylalkohol angegeben. Ein Verharzen des Nicotins soll bei dieser Arbeitsweise unmöglich sein. (**E. P. 379 550** vom 16/10. 1931, ausg. 22/9. 1932. **F. P. 724 608** vom 16/10. 1931, ausg. 29/4. 1932. D. Priorr. 16/10. 1930 u. 25/7. 1931.) GRÄGER.

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Vanderveer Voorhees**, Hammond, Ind., V. St. A., *Insektenvertreibungsmittel*, bestehend aus einem Dipolymethylenphthalat von der nebenst. allgemeinen Formel, in welcher R u. R_1 gleiche oder verschiedene Polymethylenradikale darstellen. An Stelle von R kann aber auch ein Alkyl stehen. Als besonders wirksam sind Di-, Butyl- u. Propylcyclohexylphthalat angegeben, die in 4%ig. Mineralöllsg. anzuwenden sind. (**A. P. 1 894 604** vom 20/7. 1931, ausg. 17/1. 1933.) GRÄGER.



Standard Oil Co. (Indiana), Chicago, Ill., übert. von: **Milton D. Farrar**, Urbana, Ill., V. St. A., *Baumspritzmittel*, bestehend aus einem Weißöl, S u. Kalk. Zur Herst. wird der gepulverte, gelöschte Kalk mit dem Weißöl gemischt (unter Wahrung der Pulverform). Die Mischung wird mit einem Emulgiermittel in wss. Emulsion übergeführt, welche ½—2% Öl enthält. (**A. P. 1 910 684** vom 21/5. 1930, ausg. 23/5. 1933.) GRÄGER.

Hercules Glue Co., San Francisco, Cal., übert. von: **Frank Floyd Lindstaedt**, Oakland, Cal., V. St. A., *Verteiler- und Emulgiermittel für Spritzflüssigkeiten*, bestehend aus einem Öl, einem Amin u. dem Rk.-Prod. aus einem Amin, z. B. Äthanolamin, u. einer Fettsäure, z. B. Palmitin- oder Stearinsäure. (**A. P. 1 890 158** vom 20/11. 1928, ausg. 6/12. 1932.) GRÄGER.

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Kenneth F. Cooper**, Great Neck, N. Y., V. St. A., *Vergasungsmittel und -verfahren*. Zur Bldg. von HCN wird ein Gemisch von $Ca(CN)_2$ u. S, z. B. 1 Teil $Ca(CN)_2$ u. 2—9 Teile S, verstäubt.

Nach Entw. von HCN bildet sich CaS_2O_3, welches ebenfalls auf die Schädlinge wirksam ist. (**A. P. 1 889 950** vom 2/4. 1930, ausg. 6/12. 1932.) GRÄGER.

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Kenneth A. Kilbourne**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Blausäurevergaser*. Es wird ein App. beschrieben, mit dessen Hilfe Luft mit Feuchtigkeit aus erwärmtem W. beladen u. durch den Cyanid enthaltenden Behälter durch einen Ventilator zwecks HCN-Entw. (Zers. des Cyanids durch die CO_2 der Luft) gezogen oder gedrückt wird. (**A. P. 1 900 717** vom 7/7. 1925, ausg. 7/3. 1933.) GRÄGER.

Associated Fumigators Ltd., **Norman Victor Barton** und **John Chapman**, London, *Blausäurehaltige Stoffe* aus sauer reagierenden Cellulosestoffen als HCN-Träger. Gemahlenes oder zerkleinertes Holz wird in der Wärme u. unter Druck mit einer wss. Lsg. von Calciumbisulfit (I) u. schwefliger Säure (II), zweckmäßig mit 1% I u. 3% II, auf das Gewicht des Holzes berechnet, behandelt, zu Stücken oder Tafeln geformt u. getrocknet. Nach dem Trocknen werden die Formstücke mit HCN getränkt, welche darin durch die sauren Stoffe stabilisiert ist. (**E. P. 407 792** vom 13/12. 1932, ausg. 19/4. 1934.) GRÄGER.

W. W. Garner and others, The nitrogen nutrition of tobacco. Washington: Gov't Pr. Off.; Sup't of Doc. 1934. (77 S.) 8°. pap., —.10.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

A. S. Sladkow, *Flotation von Talk-Magnesiterzen*. Die Unters. der Möglichkeit einer Anreicherung von Talk-Magnesiterzen durch Flotation zeigte, daß falls das Erz mehr als 15—20% Gangart enthält, nur eine Anreicherung von Talk stattfindet. Es empfiehlt sich in diesem Falle, die Flotation in Stufen durchzuführen, d. h. zunächst ohne Flotationsmittel u. dann das Konzentrat nochmals der Flotation unter Zusatz von Kiefernöl zu unterwerfen. Der erhaltene Talk ist von ausreichender Reinheit. Erze mit weniger als 10% Gangart können durch die stufenweise Flotation, sowohl in bezug auf Talk als auch Magnesit angereichert werden. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrje] 8. Nr. 6. 17—24. 1933.) KLEVER.

I. S. Kashdam, *Graphit in der Gießerei*. Die Unters. von amerikan. u. russ. Gießformgraphiten zeigte, daß letztere einen niedrigeren S-Geh. besitzen als die amerikan. u. daß derselbe nicht die Norm von 0,1% übersteigt. Auch dem Geh. an Asche nach, die seiner Zus. nach der des Formsandes entsprechen soll, unterscheiden sich die untersuchten Graphite nur unwesentlich von den amerikan. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrje] 7. Nr. 2/4. 44—49. 1932. Leningrad, Inst. f. angew. Mineralogie.) KLEVER.

W. W. Lisunow, *Verwendung von Nephelin, Pegmatit und Syenit in der Metallurgie*. Zur Erniedrigung der Schmelztemp. von Titanmagnetit- u. ihrer Agglomeratschmelzen im Hochofen empfiehlt es sich, im ersteren Falle Miasskit, im zweiten Falle beim Zusammenbacken Nephelin oder Pegmatit zuzusetzen. Auch Syenit, welcher 12—17% $K_2O + Na_2O$ enthält, dürfte für diesen Zweck geeignet sein. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrje] 8. Nr. 6. 3—4. 1933.) KLEVER.

—, *Gußeisen*. Ausführliche u. umfassende Übersicht über die Begriffsbestst., geschichtliche Entw., Metallurgie, Eigg., Wärmebehandlung, Schweißen u. im prakt. Gießbetrieb zu beachtende Gesichtspunkte von unlegiertem u. legiertem Gußeisen. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. Part II. 33. 115—273. 1933.) HJ. v. SCHWARZE.

A. Väth, *Gußeisengattierung und Gußeiseneigenschaften*. Ausgehend von den beim Gußeisen auftretenden Fehlern beschreibt Vf. die Gefügearten des Graugusses, erörtert die Wichtigkeit der Ausbildung von eutekt. Graphit im Gefüge für die Eigg. des Gußstückes u. zeigt die Änderungen des Gefüges bei dünnen Wandstärken. Durch eutekt. Graphit wird bei dünnen Wandstärken eine Umkehr der Härte erhalten; dünne Stücke werden weicher als starkwandige. Diese Umkehr der Härte bildet sich besonders in kernreichen Gußstücken aus. Bei größeren Wandstärken zeigen sich über den Querschnitt Härteschwankungen, die außerdem durch den Zerfall des Perlits durch Einw. von Gasen verursacht werden. Graphitform u. Gasgeh. der Schmelze bestimmen Lunkerung u. Stabilität des Perlits. Es wird der Einfluß des Bruchzusatzes auf die Eigg. des erschmolzenen Gußeisens behandelt; für Kupolofenbetrieb wird ca. 80% Bruch u. 20% Roheisen angegeben, für Flammenofenbetrieb ca. 40—70% Bruchzusatz. Es wird gezeigt, daß die Lunkerneigung durch harte Gattierung vermindert

wird u. auf die Abhängigkeit der Gußfehler von der Formgestaltung eingegangen. (Gießerei **21** [N. F. 7] 216—23. 25/5. 1934. München.) HABBEL.

W. Steinhaus und **A. Kußmann**, *Neuere Entwicklung der Dauermagnetstähle.* Vff. erläutern, daß bei der Verbesserung von Dauermagnetstählen eine Erhöhung der Koerzitivkraft wesentlicher ist als eine Erhöhung der Remanenz u. daß die Koerzitivkraft stets durch mechan., interkrystalline Spannungen erzeugt wird. Für die Höhe der Koerzitivkraft sind die Größe des Spannungszustandes u. der Homogenitätsbereich von Einfluß. Makroskop. u. durch Kaltverformung erzeugte Spannungen sind nicht von prakt. Einfluß. Günstig wirken sich strukturbedingte Spannungen aus, die ihr Auftreten einer nicht abgelaufenen allotropen Umwandlung oder einem heterogenen Gefüge verdanken. Spannungen der 1. Art treten auf in abgeschreckten unlegierten u. insbesondere mit Co oder W legierten C-Stählen durch Bldg. eines einseitig verzerrten, tetragonalen Raumgitters; Spannungen der 2. Art treten auf durch Ausscheidungshärtung, insbesondere bei Fe-W-, Fe-Mo-, Fe-Co-Mo- u. Fe-Ni-Al-Legierungen. Legierungen mit Spannungen der 2. Art, insbesondere die Fe-Ni-Al-Legierungen, ergeben die besseren Werte; ferner besitzen derartige Legierungen hohe Temp.-Beständigkeit bis 500—600° u. geringe Empfindlichkeit gegen Erschütterungen u. Fremdfelder. (Physik. Z. **35**. 377—82. 1/5. 1934. Physikalisch-Technische Reichsanstalt.) HABBEL.

Anson Hayes und **R. O. Griffis**, *Nicht alterndes Eisen oder Stahl für Tiefziehzwecke.* Beim Tiefziehen tritt oft sogenannte Fließfigurenbldg. auf. Eine derartige Bldg. kann durch Kaltwalzen vermieden werden, wodurch dann aber die Duktilität des Eisens verringert u. eine fortschreitende Änderung der physikal. Eigg. durch Altern hervorgerufen wird; außerdem kehrt die Neigung zur Fließfigurenbldg. allmählich zurück. Vf. behandelt dann ein Eisen, welches infolge seiner Zus. u. einer Warmbehandlung „stabilisiert" ist. Das Eisen enthält ca. 0,05% C, 0,06% Ti u. 0,04% Al, wird ca. 3 Stdn. bei 640° geglüht u. dann langsam abgekühlt (ca. 5—10°/Stde.). Ti u. Al können durch andere Desoxydationsmittel ersetzt sein. Derartig zusammengesetztes u. warmbehandeltes Eisen ist sicher gegen Altern, Fließfigurenbldg. u. Blaubrüchigkeit u. verliert durch Kaltwalzen in der Richtmaschine nicht seine Duktilität. Die bei stabilisiertem Eisen erzielten Ergebnisse werden an Schaubildern erläutert u. mit n. Flußeisen verglichen. (Metals and Alloys **5**. 110—12. Mai 1934. American Rolling Mill Co.) HABBEL.

Erich Siebel und **Werner Lueg**, *Über den Formänderungswiderstand beim Walzen von Stahl in Kalibern.* Aus Walzdruckmessungen beim Auswalzen von Trägern aus weichem Thomasstahl wird der mittlere Formänderungswiderstand berechnet. Die Ergebnisse werden mit älteren verglichen u. in Abhängigkeit vom Dickenverhältnis (Walzgutendhöhe : Walzendurchmesser) dargestellt. Es ergibt sich ein starker Einfluß des Dickenverhältnisses u. der fortschreitenden Profilausbildung auf den Formänderungswiderstand. In einem Anhang wird die Überwachung von Walzwerken durch fortlaufende Walzdruckaufzeichnungen behandelt. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **16**. 105—12. 1934.) HABBEL.

Walter Eilender, **Adolf Fry** und **Alex Gottwald**, *Einfluß verschiedener Elemente auf die Ausscheidungsvorgänge im Stahl beim Anlassen.* Untersucht wurden sehr reine, im Vakuum erschmolzene Fe-Legierungen nach Abschrecken u. Anlassen auf die durch verschiedene Zusatzelemente infolge von Ausscheidungsvorgängen verursachten Änderungen der elektr. Leitfähigkeit, Koerzitivkraft, Remanenz u. Härte. Für C, N oder Cu enthaltende Legierungen wurde festgestellt, daß die Teilchengröße der Ausscheidungen, die die stärkste Eig.-Änderung gegenüber dem abgeschreckten Zustande zur Folge hat, für jede geprüfte Eig. bei einer anderen Anlaßtemp. erreicht wird, u. daß durch sonstige Elemente, die entweder als Beimengungen im techn. Stahl vorkommen oder zur Verbesserung der Eigg. zugegeben werden, die Ausscheidungsfähigkeit beeinflußt oder sogar unterdrückt werden kann. Durch O_2 konnte keine Ausscheidungshärtung erzielt werden. Die Metallurgie des N erhält dadurch große Bedeutung für die Erzeugung alterungssicherer Stähle. In nur O_2 enthaltenden Stählen traten keine Kraftwirkungsfiguren auf; in N-haltigen Stählen war die Stärke der Kraftwirkungsfiguren von der Anlaßtemp. u. damit von der Größe u. Verteilung der ausgeschiedenen Elemente abhängig; wenn durch Legierungszusätze die Ausscheidungsfähigkeit der Stähle unterbunden wurde, konnte das Auftreten von Kraftwirkungsfiguren verhindert werden. (Stahl u. Eisen **54**. 554—64. 31/5. 1934. Aachen, Mitt. Inst. für Eisenhüttenkunde der Techn. Hochsch.) HABBEL.

Anton Pomp. *Einfluß des Kohlenstoffgehaltes und der Wärmebehandlung auf die Ziehbarkeit von Stahldraht.* Vf. untersucht Drähte aus 5 Stählen mit einem von 0,36 bis 0,77% steigenden C-Geh., die bei Ofentempp. von 837—1135° u. Pb-Badtempp. von 406—542° patentiert waren; es wurden Ziehverss. mit Gesamtabnahmen bis zu 75% in 6 Zügen unter Messung der Ziehkraft durchgeführt. Die Ziehbarkeit der Drähte wurde gemessen am Formänderungswiderstand u. Formänderungswirkungsgrad; sie erwies sich als prakt. unabhängig von der Ofentemp. Mit steigender Pb-Badtemp. trat bei den höher C-haltigen Stahldrähten eine Erhöhung des Formänderungswiderstandes ein. Für den Formänderungswirkungsgrad war die Höhe der Pb-Badtemp. ohne Bedeutung. Mit steigendem C-Geh. wurde der Formänderungswiderstand bei allen Abnahmen erhöht, während der Formänderungswirkungsgrad erst von Abnahmen von 70% an eine mit steigendem C-Geh. größer werdende Verschlechterung erfuhr. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **16**. 113—16. 1934.) HABBEL.

Anton Pomp, *Einfluß des Kohlenstoffgehaltes und der Patentierungsbedingungen auf die Festigkeitseigenschaften gezogener Stahldrähte.* Vf. untersucht Drähte aus 5 Stählen mit einem von 0,36 bis 0,77% steigenden C-Geh., die bei Ofentempp. von 837—1135° u. Pb-Badtempp. von 406—542° patentiert u. dann in 6 Zügen mit Zugabnahmen von 20% entsprechend einer Gesamtabnahme von ca. 75% von 4,6 auf 2,33 mm Durchmesser gezogen worden waren; die Drähte wurden im Anlieferungszustand u. nach jedem Zug auf Zugfestigkeit, Dehnung, Biege- u. Verwindbarkeit untersucht. Die Zugfestigkeit ist im patentierten Zustand u. auch in allen Ziehstufen sehr vom C-Geh. des Stahles abhängig, dagegen nur wenig von der Ofentemp. Mit steigender Pb-Badtemp. tritt eine Erniedrigung der Zugfestigkeit ein. Mit zunehmendem C-Geh. wird die Dehnung im patentierten Zustand erniedrigt. Ebenso wirken hohe Ofentempp. u. niedrige Pb-Badtempp. Nach dem ersten Zug ist der Einfluß des C-Geh., der Ofen- u. Pb-Badtemp. fast vollständig verschwunden. Die Biege- u. Verwindezahlen im patentierten Zustand werden mit steigendem C-Geh. erniedrigt. Zur Erzielung hoher Biegezahlen im gezogenen Draht ist eine hohe Ofentemp. u. zur Erzielung hoher Verwindezahlen eine mittlere Ofentemp., in beiden Fällen aber eine niedrige Pb-Badtemp. empfehlenswert. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **16**. 117—27. 1934.) HABBEL.

Fritz Bareis, *Verzugsverminderung beim Härten von Kraftwagenteilen, wie Tellerräder, Antriebritzel, Nockenwellen.* Schilderung von Einrichtungen, die ein Verziehen der Werkstücke beim Härten verhindern sollen. (Maschinenbau. Der Betrieb **13**. 247—48. Mai 1934. Zwickau.) GOLDBACH.

Herbert Müller, *Über die „gestufte" Härtung.* Die wesentlichen Vorteile der gestuften Härtung gegenüber der direkten Härtung werden unter besonderer Berücksichtigung der Verwendung verschiedener Durferritbäder erörtert. (Durferrit Mitt. **3**. 3—10. Febr. 1934. München.) HJ. v. SCHWARZE.

C. Albrecht, *Gestufte Härtung in der Praxis.* Es werden von der Durferrit-Ges. entwickelte Härtebäder in ihrer Wrkg. beschrieben (keine Analyse), die eine erhöhte Kühlwrkg. gegenüber anderen Salzbädern haben, so daß die für die gestufte Härtung (rasche Abkühlung auf 200° u. darauffolgendes Abkühlen in Luft, W. oder Öl) notwendige Kühlung erreicht wird. (Durferrit Mitt. **3**. 11—26. Febr. 1934.) HJ. v. SCHW.

L. Boedicker, *Die Anwendungsgebiete cyanidhaltiger Bäder.* Tabellar. Zusammenstellung der hauptsächlichsten Anwendungsgebiete des Durferrit-C 3-Bades für Eisen- u. Nichteisenmetalle. (Durferrit Mitt. **3**. 40—44. Febr. 1934.) HJ. v. SCHWARZE.

Ian G. Slater, *Einfluß des Beizens auf die Eigenschaften von Kohlenstoffstählen.* An verschiedenen Drähten (gezogen, patentiert) mit C-Gehh. von 0,6—0,96% werden Beizverss. mit Mineralsäuren u. kathod. Beizverss. unternommen. Die nachfolgend vorgenommene Biegeprobe ergibt, daß Sprödigkeit unmittelbar nach dem Einbringen in das Bad auftritt. Je höher die Temp. u. die Konz., um so stärker die Sprödigkeit. Der C-Geh. spielt keine wesentliche Rolle. Die Sprödigkeit tritt weniger schnell auf, wenn Sparzusätze verwendet wurden ($SnCl_2$ u. Mehl besonders günstig). Bei Raum- u. erhöhten Tempp. verschwindet die Sprödigkeit. Je höher die Temp., um so schneller tritt die Erholung ein. Merkwürdigerweise wurden einige Stähle, kathod. u. in H_2SO_4 behandelt, zäher, während andere Stähle spröde wurden (Kerbzähigkeitsprobe). Auch hier tritt in beiden Beziehungen Erholung durch Lagerung ein, besonders schnell durch Kochen in W. Die Festigkeit höher gekohlter Stähle zeigt die größten Veränderungen. Abnahme der Einschnürung u. Dehnung. Brinellhärte nimmt nach elektrolyt. Behandlung etwas zu. (J. Iron Steel Inst. **128**. 237—53. 1933. Birmingham, Univ.) SCHWARZE.

Peter Bardenheuer und **Heinrich Ploum**, *Die Wasserstoffbrüchigkeit des Stahles in Abhängigkeit von der aufgenommenen Wasserstoffmenge.* Vff. geben eine kurze Übersicht über das bisherige Schrifttum. Die eigenen Verss. wurden an verschieden dicken Drähten aus weichem Stahl mit ca. 0,04% C durchgeführt. Es wurde die H_2-Aufnahme durch Elektrolyse u. durch Erhitzen in einer H_2-Atmosphäre unter verschiedenen Bedingungen verfolgt. Die Abhängigkeit der dadurch auftretenden Brüchigkeit des Werkstoffs vom aufgenommenen H_2 wird am Biege- u. Torsionsvers. gezeigt. Die mit der H_2-Aufnahme verbundene Änderung der mechan. Eigg. geht beim Lagern, schneller beim Erhitzen des Werkstoffes zurück; der ursprüngliche Zustand wird aber nicht wieder erreicht. Der Grad der verbleibenden Verschlechterung der mechan. Eigg. ist abhängig von der Menge des ursprünglich aufgenommenen H_2, selbst nach dessen Wiederentfernung aus dem Werkstoff. Kaltbearbeitung des Werkstoffs wirkt fördernd auf den H_2-Austritt. Die H_2-Aufnahme bei Raumtemp. sinkt mit steigendem Grad der Kaltverformung. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **16**. 129—36. 1934.) HABBEL.

Peter Bardenheuer und **Heinrich Ploum**, *Das Eindringen von Messinglot in den Stahl als Folge der Wasserstoffaufnahme beim Beizen.* Nach einem kurzen Hinweis auf das bisherige Schrifttum wird an eigenen Verss., die an 4 Stählen mit 0,04—1,05% C vorgenommen waren, gezeigt, daß durch die Aufnahme von H_2 der Gefügezusammenhang eines C-armen Stahles derart gestört werden kann, daß beim Eintauchen einer Probe in fl. Messing dieses Metall in die entstandenen interkrystallinen Risse eindringt. Die Wrkg. des H_2 hat hiernach also ebensolche Folgen wie Werkstoffspannungen durch die Einw. äußerer oder innerer Kräfte. Nach dem Austritt des H_2 bei niedriger Temp. bleibt diese Empfindlichkeit gegen das Eindringen von fl. Messing bestehen; durch Wärmebehandlung, die in einem mindestens 10-std. Glühen bei 750° im Vakuum besteht, kann sie jedoch beseitigt werden. (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **16**. 137—40. 1934.) HABBEL.

Sergius Steinberg und **Victor Süsin**, *Die Umwandlung des Austenits im Schnellarbeitsstahl.* Magnet. Unterss. an einem Schnellarbeitsstahl (0,75% C, 17% W, 4% Cr, 1% V) zeigen, daß Austenit bei 600—400° u. 200° außerordentlich beständig ist. Zwischen 600—800° Zerfall zu Troostit, zwischen 400—200° Zers. eines Teiles zu martensitähnlichen Nadeln. Die dritte Umwandlungsstufe ist tetragonaler Martensit. Vollständigkeit der Umwandlung ist abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit. Beim Anlassen des gehärteten Stahles auf 600° setzt sich der Restaustenit erst bei Abkühlung unter 200° in Martensit um. (Arch. Eisenhüttenwes. **7**. 537—38. März 1934. Swerdlowsk.) HJ. v. SCHWARZE.

R. W. Buzzard, *Die Brauchbarkeit der Funkenprobe in ihrer Anwendung auf handelsübliche Stähle.* Der Vf. kommt auf Grund der Unters. verschieden zusammengesetzter C-Stähle, legierter Stähle, nitrierter Stähle u. Gußeisen, die mit Hilfe in der Arbeit wiedergegebener photograph. Aufnahmen der charakterist. Funkenbildungen durchgeführt wurde, zu dem Schluß, daß man mit Hilfe der Funkenprobe eine Klassifizierung von Stählen in Gruppen annähernd gleicher Zus. vornehmen kann. Unbekannter Stahl kann nicht identifiziert werden. Für jede Stahlkomponente gibt es ein bestimmtes charakterist. Funkenbüschel (Cr, Mn, Mo, Ni, W u. V). Zu den Unterss. nimmt der Vf. eine Unterteilung des Funkenbüschels in 4 Abschnitte vor, wobei die eigentlichen charakterist. Merkmale für die Komponenten nur im letzten sternchenbildenden Abschnitt beobachtet werden. Da beim Vorhandensein von Cr, Mo, Si u. V den abgerissenen Werkstoffteilchen besondere Formen erteilt werden, können diese Merkmale mit zur Beurteilung herangezogen werden. Vf. stellt eine besondere Sortiertabelle auf. (Bur. Standards J. Res. **11**. 527—40. Okt. 1933.) v. SCHW.

Kl. Bischoff, *Untersuchungen über die Änderung einiger Eigenschaften (α/γ-Umwandlung, Härte, elektrische Leitfähigkeit, magnetische Eigenschaften) von Eisen-Chrom-Nickel- und Eisen-Chrom-Molybdän-Legierungen durch Wärmebehandlung.* Ausgehend von älteren Unterss. über die Systeme Fe-Cr, Fe-Ni u. Fe-Cr-Ni bringt Vf. eigene Vers.-Ergebnisse insbesondere für die Systeme Fe-Cr-Ni u. Fe-Cr-Mo. Die thermodynam. Instabilität von Cr-Ni-Stählen, die innerhalb des Hysteresegebietes liegen, bleibt auch bei langen Glühzeiten bestehen, so daß es nicht gelingt, durch Glühen eine Verlagerung der Umwandlungstemp. herbeizuführen. Durch Kaltbearbeitung kann in austenit. Cr-Ni-Stählen unterhalb einer gewissen Temp. eine magnet. feststellbare Umwandlung bewirkt werden. Durch schroffes Abschrecken wird der Beginn der Umwandlung zu höheren Tempp. verlagert. Die Verringerung der Hysterese ist dabei

jedoch so gering, daß über die Lage der thermodynam. stabilen, austenit. Legierungen nichts ausgesagt werden kann. Die bei Fe-Mo- u. Fe-W-Legierungen bekannte Erscheinung der Ausscheidungshärtung bleibt auch bei Cr-Zusatz über einen weiteren Bereich erhalten u. bewirkt, daß die Härte u. magnet. Eigg. sehr hohe Werte annehmen. Vf. stellt ein Raumschaubild über den Verlauf der Sättigungsfläche von Fe-Cr-Mo-Legierungen bis zu 30% Cr auf. Bei Fe-Cr-W-Legierungen werden durch Mo-Zusatz gleichfalls hohe Härten u. gute magnet. Eigg. erzielt. (Mitt. Forsch.-Inst. Vereinigte Stahlwerke, Dortmund **3**. 249—65. Okt. 1933.) HABBEL.

Otto Dettinger, *Aus der Geschichte der Härteprüfung.* Die Entw. der Härteprüfung von Brinell u. Rockwell wird übersichtsweise gegeben u. die Vorzüge der Tiefenhärteprüfung werden unter Berücksichtigung neuzeitlicher apparativer Verbesserungen beschrieben (Prüfung „mit Einspannung" oder „mit Verspannung" des Prüflings). (Durferrit Mitt. **3**. 27—39. Febr. 1934. Eßlingen.) HJ. v. SCHWARZE.

Albert Sauveur, *Über das Altern von Metallen und Legierungen.* Es wird das Altern von Metallen u. Legierungen theoret. erörtert unter besonderer Berücksichtigung der Fe-C-Legierungen. Die Alterungsfähigkeit der einzelnen Gefügebestandteile des Stahles werden besprochen; auf Grund eigener Verss. kommt der Vf. zu dem Schluß, daß C im wesentlichen verantwortlich ist für die Ferritalterung, daß N, wenn in großen Mengen vorhanden, das Altern verstärkt u. daß die Rolle, die dem O_2 zukommt, zweifelhaft ist. (Trans. Amer. Soc. Metals **22**. 97—119. Febr. 1934.) HJ. v. SCHWARZE.

Wayne A. Sisson und **George L. Clark**, *Scharfkantiges Knicken bei geglühten Blechen und seine Verhinderung.* Wenn geglühte Bleche frei gebogen werden, zeigen einige einen scharfkantigen Knick, andere eine allmählich verlaufende Rundung. Das scharfe Knicken wird mit „fluting" bezeichnet u. ergibt für manche Verformungsverff. Nachteile. Vff. gehen auf die Gründe für diese Erscheinung ein u. stellen zu ihrer Verhinderung Unterss. an, die sich auf verschiedene Verarbeitungen u. Warmbehandlungen eines Stahles erstrecken, der 0,08% C, 0,4% Mn, 0,012% P u. 0,04% S besitzt u. auf 2 mm Stärke h. herunter gewalzt war. Als bestes Verf. wird angegeben: Kaltwalzen des 2 mm Bleches bis auf 0,3 mm, Glühen bei ca. 750°, Kaltwalzen bis auf 0,25 mm, Schlußglühung bei 750—800°. Die Neigung zum Knicken kann auch vermieden werden entweder durch einen leichten, nur die Oberflächenschicht beeinflussenden Walzstich, wodurch die physikal. Eigg. oder die Verformbarkeit nicht geändert werden, oder durch Abschrecken von oberhalb 700°, wodurch die Verformbarkeit sinkt u. eine Härtung eintritt. Das erstgenannte Verf. bewirkt keine Verminderung der Verformbarkeit, ergibt aber gegenüber den beiden letztgenannten die weichsten Bleche. (Metals and Alloys **5**. 103—05. Mai 1934. Univ. Illinois.) HABBEL.

Victor Walter, *Schweißgase, Geräte und Arbeitsbehelfe der autogenen Metallbearbeitung.* Zusammenfassende Übersicht, unter besonderer Berücksichtigung behördlicher Anordnungen u. anzuwendender Zweckmäßigkeitsmaßnahmen. (Montan. Rdsch. **26**. Nr. 12. 2—4. 16/6. 1934. Wien, Schweißtechn. Lehr- u. Versuchsanstalt.) HJ. v. SCHWARZE.

Franz Leitner, *Der Einfluß des Grundwerkstoffes auf die Bildung von Fehlstellen bei der Lichtbogenschweißung.* Prüfungen von Schweißraupen im Längsschnitt, die mit dem gleichen Material hergestellt wurden wie der Träger, ergeben, daß hohe Schweißgeschwindigkeit u. rasche Erstarrung O_2-Aufnahme u. damit Porenbldg. begünstigt. Höhere Stromstärken wirken dem entgegen. Si-freies Material verhindert Porenbldg., höhere Si-Gehh. begünstigen die Bldg. Ab 0,6% Si ist das Material wieder porenfrei. Bei Gehh. von 0,4% C bzw. 1,7% Mn ab wird ebenfalls Porenfreiheit erzielt. Verschiebung der Vers.-Bedingungen verschiebt auch diese Grenzwerte. (Arch. Eisenhüttenwes. **7**. 311—14. Nov. 1933. Kapfenberg.) HJ. v. SCHWARZE.

J. F. Springer, *Schweißen von Kupfer.* Prakt. Gesichtspunkte für richtige Verwendung u. Einstellung der $O_2 + C_2H_2$-Flamme für das Schweißen von Cu. Es wird darauf hingewiesen, daß die Verwendung von desoxydiertem Cu (bzw. Schweißdraht aus desoxydiertem Cu) Schäden durch H_2-Aufnahme verhindert. (Metal Ind., New York **32**. 205—06. Juni 1934. New York.) HJ. v. SCHWARZE.

W. J. Chaffee, *Untersuchung von an Elektrolytkupfer mit handelsüblichen Schweißstäben hergestellten Schweißen.* Phosphorbronzestäbe (sogenannte Hobronz) mit dem höchsten untersuchten Sn-Geh. erzeugten die besten Schweißen. Zu geringer Sn-Geh. verlangsamt die Schweißgeschwindigkeit. (Weld. Engr. **19**. 17—18. Mai 1934. The HOBART BROTHERS CO.) HJ. v. SCHWARZE.

Ernst Greger, *Die Auswirkungen der Schweißflamme, der Grund- und Zusatzwerkstoffe und der Vorgänge im Schweißbad auf die technologische Charakteristik der Schweißverbindung bei Eisen und Nichteisenmetallen.* Es muß das Bestreben dahingehen, allgemeine Richtlinien für richtiges Schweißen aufzustellen, damit das Schweißen von der Geschicklichkeit des Schweißers möglichst unabhängig wird. Günstigstes Mischungsverhältnis ist in bezug auf Güte (insbesondere Härte) der Naht 1 Raumteil C_2H_2 auf 1,05 Raumteile O_2 für Flußeisen. Bei Grauguß arbeitet man mit einem Gasüberschuß, damit herausgebrannter C der Naht wieder zugeführt wird. Für Cu u. Al ist neutrale Flamme erforderlich. Insbesondere für die sogenannte Rechtsschweißung ist die Festlegung bestimmter Arbeitsbedingungen durchaus möglich: Fugenbreite, Abschrägung, Flammenstärke, Brennerstrahlung u. Drahthaltung. Bei Cu ist ein Flußmittel zur Lsg. der Oxydhaut notwendig. Als Draht ist Elektrolytdraht oder legierter Cu-Schweißdraht zu verwenden (Ag- u. P-Zusatz). Naht muß nachbehandelt werden. Bei Al muß die Naht auch nachbehandelt werden, auch ist die Verwendung eines Flußmittels Bedingung, das danach durch Abbürsten mit W. entfernt werden muß, damit Korrosion vermieden wird. (Montan. Rdsch. **26**. Nr. 12. 1—4. 16/6. 1934. Wien, Schweißtechn. Lehr- u. Versuchsanstalt.) HJ. V. SCHWARZE.

Ernst Greger, *Theorie und Praxis des modernen Brennschneidens.* Brennschneiden kann nur dann erfolgen, wenn der Brennpunkt des Materials unterhalb seines F. liegt. Fe-C-Legierungen lassen sich bis zu 2—2,5% C schneiden. Gußeisen nur mit Hilfe eines Flußeisenstabes, der in einer Fuge zum Schmelzen gebracht u. dann durchgebrannt wird. Mn-legierte Stähle sind bis 1,3% C, Si-Stähle bis 4% Si, wenn der C-Geh. 0,2% nicht übersteigt, u. Ni-Stähle bis zu 34% Ni bei einem C-Geh. nicht über 0,5% schneidbar. Rostfreie Cr- u. Cr-Ni-Stähle lassen sich nicht schneiden, desgleichen Cu u. Al nicht. Wesentlich ist für die Güte des Schnittes das Einhalten einer krit. Schneidgeschwindigkeit u. eines krit. Schneiddruckes (O_2-Druck). Diese Werte ändern sich mit der Dicke des zu schneidenden Materials. Durch Brennen können Kanten von Blechen u. dgl. für das Zusammenschweißen vorbereitet werden. Die Härtesteigerung in der Schnittfläche ist eine Abschreckwrkg. u. nicht durch C-Aufnahme aus der Flamme bedingt. Die Härtewrkg. ist geringer als beim Schneiden mit Scheeren u. dgl. Bearbeitung von Material durch Brennen ist der spanabhebenden Bearbeitung gleichwertig u. teilweise überlegen, weil keine Spannungserscheinungen auftreten. Eingegangen ist ferner auf die Wirtschaftlichkeit des Verf., Konstruktion der Apparate u. Maschinen. (Montan. Rdsch. **26**. Nr. 12. 1—4. 16/6. 1934. Wien, Schweißtechn. Lehr- u. Versuchsanstalt.) HJ. V. SCHWARZE.

K. Altmannsberger, *Die Mechanik des Haftvermögens bei der Metallplattierung.* Diffusionsvorgänge, Rolle des Wasserstoffes, Prüfmethoden. (Oberflächentechnik **11**. 15—16. 16/1. 1934.) KUTZELNIGG.

K. W. Fröhlich, *Die Herstellung von Silberbädern durch anodische Auflösung von Feinsilber.* Um die Wiederabscheidung des Ag an der Kathode zu vermeiden, wird diese, z. B. ein Cu-Stab, mit einem Tondiaphragma umgeben. Die Ausgangslsg. enthält z. B. 60 g NaCN/l, die Anfangsspannung beträgt bei 18° 3,3 V. Der Ag-Geh. des Bades wird durch Wägung der Anode vor u. nach der Elektrolyse unter Annahme einer 70%ig. Stromausbeute berechnet. (Mitt. Forsch.-Inst. Probieramts Edelmet. Schwäb.-Gmünd **8**. 15—20. Mai/Juni 1934.) KUTZELNIGG.

L. C. Pan, *Ökonomische Verwendung des Wassers beim Elektroplattieren.* Die Vorteile des Gegenstromprinzips beim Spülen werden erörtert. (Metal Clean. Finish. **6**. 183—85. April 1934.) KUTZELNIGG.

Marcel Lepingle, *Das Galvanisieren als Schutzmittel gegen die atmosphärische Korrosion.* Umfassende Übersicht über die Verff. zum Schutz von Eisen u. Stahl mit kurzer Angabe über die wesentlichsten Gesichtspunkte für Güte u. Auswahl. Besonders behandelt sind alle bekannten Verff. der Herst. von Zn-Überzügen auf Fe (elektrolyt., Tauchen im Schmelzbad, Spritzen usw.). Ferner sind aufgeführt die bisher bekannten mechan. u. chem. Prüfverff. zur Ermittlung der Güte u. Haltbarkeit der Überzüge u. die heutigen Kenntnisse über den Einfluß des Reinheitsgrades bzw. der Verunreinigungen des Zn auf die Korrosionsfestigkeit. Ergebnisse prakt. Verss. (vornehmlich amerikan.) sind aufgeführt. (Sci. et Ind. **17**. 423—26. 455—62. 495—98. **18**. 110—14. April 1934.) HJ. V. SCHWARZE.

George H. Boyd, *Rohrschutzanstriche und Korrosion.* Nach Ausführungen über die Notwendigkeit, Rohrleitungen gegen Korrosion zu schützen, werden die Anwen-

dungsbereiche u. die erforderlichen Eigg. der Schutzanstriche besprochen. (Proc. Amer. Gas Ass. **1933**. 737—41. Sept. New York, N. Y., Consolidated Gas Co.) SCHUSTER.

Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget, Västerås, Schweden (Erfinder: **O. Stålhane** und **J. B. Stålhane**), *Reduktion von Eisenerzen.* Die Red. erfolgt mit einem CO-Wassergasgemisch, das ganz oder teilweise in einem Regenerator mit Kohle regeneriert wird. Die Verbrennungswärme des kontinuierlich entstehenden Gasüberschusses dient teils zur völligen oder teilweisen Deckung des Generatorwärmebedarfs, wobei diese Gase verbrannt u. die h. Verbrennungsprodd. durch in den Wandungen des Generators befindliche Kanäle geleitet werden, teils zur völligen oder teilweisen Deckung des Wärmebedarfs des Red.-Ofens. Auch in diesem Fall werden die Verbrennungsprodd. durch in den Wandungen des Ofens befindliche Kanäle geführt. Hierzu vgl. D. R. P. 549647; C. **1932**. I. 3480. (**Schwed. P. 75 804** vom 27/4. 1929, ausg. 15/11. 1932.) DREWS.

Sandvikens Jernverks Aktiebolag, Sandviken, Schweden (Erfinder: **R. H. von Seth**), *Herstellung von Eisenschwamm.* Die Red. des stückigen Fe-Erzes oder der brikettierten, gesinterten oder auf andere Weise agglomerierten Aufbereitungsprodd. erfolgt durch Generatorgas, welches das Red.-Gut nur einmal im Gegenstrom passiert. Aus der Zone des Ofens, in der das Material zu FeO reduziert ist, wird ein Teil der Red.-Gase zwecks Ausnutzung ihres Wärmegeh. zur Vorwärmung der Gebläseluft für den die Red.-Gase erzeugenden Generator abgezogen. Die übrigen Gase werden weiter durch die Erzmasse geleitet, um diese vorzureduzieren u. nach Verbrennung vorzuwärmen. Hierbei wird die spätere Gasmenge so abgepaßt, daß die reduzierenden u. brennbaren Bestandteile für die Vorred. u. Vorwärmung voll ausgenutzt werden. (**Schwed. P. 75 805** vom 28/4. 1930, ausg. 15/11. 1932.) DREWS.

General Electric Co., New York, übert. von: **Clifford A. Nickle**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Weichglühen von Kobaltstahl* zur Erhöhung der Bearbeitbarkeit. Der Stahl wird auf ca. 800—850° erhitzt u. schnell in Luft oder Öl abgekühlt. Wenn gegossener Werkstoff vorliegt, wird ein Normalisieren bei 1100° u. ein Glühen bei 930 bis 950° mit schneller Abkühlung vorgeschaltet. Zur Herst. von Magneten folgt nach dem Weichglühen bei 800—850° das Bearbeiten, Härten durch schnelles Abkühlen von 930—950° u. Magnetisieren. Die Legierungen enthalten 5—60% Co, 0,5—10% Cr, 0,5—2% C, Rest Fe. 1—10% W u./oder Mo können zugegen sein. Bevorzugt wird eine Legierung mit 42% Co, 3% Cr, 2% W, 0,5% Mn, 0,8—1,1% C, Rest Fe. — Die Magnete sind leicht bearbeitbar u. erleiden durch das Weichglühen keine Einbuße an ihren magnet. Eigg., wenn sie nachträglich gehärtet u. magnetisiert sind. (**A. P. 1 936 406** vom 29/6. 1931, ausg. 21/11. 1933.) HABBEL.

New Haven Clock Co., übert. von: **Thomas H. Chamberlain**, New Haven, Conn., V. St. A., *Spiralfeder für Wand- und Taschenuhren u. dgl.*, bestehend aus einer Legierung mit 0,07—0,35% C, 0,6—1% Mn, 0,25—0,9% Si, 11—13% Cr, 34,5 bis 37,5% Ni, Rest Fe. — Die Legierung besitzt hohe Elastizitätsgrenze u. Duktilität, die daraus hergestellten Federn einen im Bereich n. Tempp. gleichmäßigen Elastizitätsmodul u. eine auch bei Temp.-Wechseln hohe Anzeigegenauigkeit. (**A. P. 1 931 251** vom 17/3. 1930, ausg. 17/10. 1933.) HABBEL.

Harry L. Frevert und **Francis B. Foley**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Zementationskiste und ähnlicher Gegenstand* bestehend aus einer Fe-Legierung mit 0,05 bis 1,2% C, 2—10% Mn, 0,25—5% Si, 20—45% Cr, 5—15% Cu u. 1—5% Al. — Die Legierungen sind geeignet zur Herst. solcher Gegenstände, die w. verformbar u. in der Kälte zäh sein müssen, die ferner hohen Widerstand besitzen gegen Oxydation, Verzundern u. Rißbldg. bei wechselnder Erwärmung u. Abkühlung. wie z. B. zur Herst. von Zementations- oder Glühkisten, Tiegeln für Salz- oder Pb-Bäder, Roststäben u. dgl. (**A. P. 1 933 900** vom 2/1. 1932, ausg. 7/11. 1933.) HABBEL.

Emanuel Feuer und **Paul Kemp**, Liesing, Österreich, *Herstellung von fein verteiltem Blei und Bleiverbindungen.* Die zur Zerstäubung des Pb in einem Drehofen erforderliche Temp. wird mit Hilfe von auf das Pb unmittelbar einwirkenden w. Gasen aufrechterhalten. Die Gase sollen keine mit dem Pb reagierenden, insbesondere keine oxydierenden Bestandteile enthalten. Die Oxydation des zerstäubten Pb erfolgt in einem besonderen Raum mit Hilfe oxydierender Gase. Die Verbrennungswärme des Pb wird zum Schmelzen des benötigten Pb ausgenutzt. (**Dän. P. 48 778** vom 26/8. 1933, ausg. 22/5. 1934. Oe. Prior. 7/9. 1932.) DREWS.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Martin Tosterud**, Arnold, Pa., V. St. A., *Weiße Oxydüberzüge auf Aluminium.* Die auf chem. oder elektrochem. Wege erzeugten Oxydüberzüge werden in Säurelsgg. getaucht, z. B. in 5%ig. HF, in 35%ig. HNO_3 oder 60—80%ig. H_2SO_4. Chem. z. B. in einem Na_2CO_3—$K_2Cr_2O_7$-Bade oxydiertes Al behandelt man zweckmäßig in HNO_3 oder in einem Gemisch von HNO_3 u. H_2SO_4 (1:1), anod. erzeugte Schichten in HF. (**A. P. 1 946 150** vom 15/5. 1931, ausg. 6/2. 1934.) MARKHOFF.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Junius D. Edwards**, Oakmont, Pa., V. St. A., *Nachbehandlung von Oxydüberzügen auf Aluminium.* Die oxydierten Teile werden in eine Chromatlsg. getaucht, vorzugsweise in eine 0,5%ig. $Na_2Cr_2O_7$-Lsg. bei Siedetemp. ca. 20 Minuten. Die so behandelten Teile sind äußerst korrosionsbeständig. (**A. P. 1 946 152** vom 29/4. 1933, ausg. 6/2. 1934. Can. Prior. 20/6. 1931.) MARKHOFF.

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Junius D. Edwards**, Oakmont, Pa., V. St. A., *Nachbehandlung von Oxydüberzügen auf Aluminium.* Die oxydierten Teile werden in eine Natriumsilicatlsg. getaucht. Zweckmäßig verwendet man ein Natriumsilicat, bei dem das Verhältnis SiO_2 zu Na_2O größer ist als 2:1, vorzugsweise 4:1. So oxydiert man ein Duraluminblech anod. in H_2SO_4, spült u. taucht es dann in eine sd., 5%ig. Natriumsilicatlsg. (SiO_2:Na_2O = 3,25:1). Nach dem Abspülen u. Trocknen ist der Überzug außerordentlich korrosionsbeständig. (**A. P. 1 946 153** vom 29/4. 1933, ausg. 6/2. 1934. Can. Prior. 20/6. 1931.) MARKHOFF.

Aluminium Colors Inc., übert. von: **Batiste Ritzinger Haueisen**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Anodische Oxydation von Aluminium* unter Verwendung eines 35—60%ig. H_2SO_4-Elektrolyten. Badtemp. wird durch Kühlung z. B. mittels eingeblasener Luft auf 20—30° gehalten. Die Temp. der Anode soll nicht mehr als 5° über der Badtemp. liegen. Badspannung 2—9 Volt. Um gleichmäßige Überzüge zu erhalten, ist ständiges Rühren des Bades erforderlich. (**E. P. 403 560** vom 24/4. 1933, ausg. 18/1. 1934. A. Prior. 26/7. 1932. **F. P. 758 545** vom 17/7. 1933, ausg. 18/1. 1934. A. Prior. 26/7. 1932.) MARKHOFF.

Aluminium Colors, Inc., übert. von: **Helmer Bengston, Martin Tosterud** und **Junius David Edwards**, P. A., V. St. A., *Nachbehandlung von Oxydüberzügen auf Aluminium.* Nach der Oxydation — vorzugsweise elektrolyt. in H_2SO_4 — werden die Teile mit h. W. von 80 bis 100° behandelt. Hierdurch erfolgt eine Umwandlung des amorphen Al_2O_3 in die krystalline Form. Man kann ferner dem W. noch korrosionsverhütende Stoffe, wie Chromate oder Wasserglas, zusetzen, oder man behandelt die Teile vor der W.-Behandlung mit diesen Substanzen oder mit organ. Farbstofflsgg. Hierdurch werden diese Stoffe außerordentlich fest in der Oxydschicht verankert, da deren Poren verschlossen werden. (**Aust. P. 10 613/1932** vom 19/12. 1932, ausg. 25/1. 1934. **E. PP. 406 988** vom 31/8. 1932, ausg. 5/4. 1934. A. Prior. 20/11. 1931 u. **407 457** [Zus.-Pat.] vom 14/11. 1932, ausg. 12/4. 1934. A. Prior. 20/11. 1931. **Ind. P. 19 448** vom 5/12. 1932, ausg. 14/10. 1933. **F. PP. 758 363** vom 19/11. 1932, ausg. 15/1. 1934. A. Prior. 20/11. 1931 u. **43 237** [Zus.-Pat.] vom 27/12. 1932, ausg. 6/4. 1934. A. Prior. 26/5. 1932. **A. PP. 1 946 147** vom 20/11. 1931, ausg. 6/2. 1934 u. **1 946 148** vom 26/5. 1932, ausg. 6/2. 1934.) MARKHOFF.

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *Aluminium-Siliciumlegierung* mit einem Si-Geh. von 8 bis 15%, gek. durch einen weiteren Geh. an Mg von 0,1 bis 0,6%, vorzugsweise 0,3%, u. einen Mn-Geh. von 0,1 bis 0,8%, vorzugsweise 0,5%. — Die Legierung muß frei sein von jedem absichtlichen Zusatz an Cu, Ca oder Fe. Zusammen mit dem Mn kann man einzeln oder gemeinsam Cr, Ni, Co, W, Ti, Mo oder V zusetzen. Der Schwermetallzusatz darf hierbei jedoch insgesamt 1% nicht übersteigen. Der Gesamtgeh. an Mo u. V, bzw. an V oder Mo soll nicht mehr betragen als 0,3%. Nach dem Gießen wird die Legierung einer Wärmebehandlung unterzogen, bestehend in mehrstd. Anlaufen bei 140—180°. Oder aber man glüht die Legierung bei 500—520°, kühlt schnell ab u. altert bei ca. 150°. (**Dän. P. 48 688** vom 4/2. 1933, ausg. 30/4. 1934. E. Prior. 5/2. 1932.) DREWS.

M. H. Wilkens & Söhne A.-G., Hemelingen, *Herstellung von Gegenständen aus Silber, insbesondere von Eßbestecken.* Zu Oe. P. 122706; C. **1931**. II. 765 ist nachzutragen, daß man zum Ag vom Geh. 900/1000 Si im Verhältnis von 0,1 bis 4% der fertigen Legierung zusetzt, worauf man diese nach der Druckgußmethode bearbeitet. Während des Gießens wird die Form u. damit der darin vorhandene Gegenstand

auf eine solche Temp. (ca. 300°) abgekühlt, daß hierbei eine Härtung des Gegenstandes erfolgt. (**Dän. P. 48 769** vom 3/9. 1932, ausg. 22/5. 1934.) DREWS.

Cleveland Graphite Bronze Co., Cleveland, O., V. St. A., übert. von: **Berger Stockfleth** und **Frederick W. Burger**, Niles, Mich., *Herstellen von Metallagerschalen.* Eine angerauhte oder genarbte Lagerschale aus hämmerbarem Metall, Messing, Stahl, wird verzinnt u. ein Lager-Weichmetall-Stab („Babbit") in die Lagerschale eingelegt. Durch den Druck eines kon. Kolbens wird das Lagermetall in die vorhandenen Hohlräume der gerauhten Schale gedrückt; auf diese Weise werden beide Metallschichten fest verbunden. Bei diesem Verf. wird die Gestalt des Antimonkrystalls, der den reibungsfesten Teil des Lagers bildet, auch im fertigen Lager beibehalten. (**A. P. 1 950 094** vom 9/12. 1927, ausg. 6/3. 1934.) SCHLITT.

Alois Semler, Wien, *Herstellung extrem dünner oder feinst zugespitzter Drähte.* Der Ausgangsdraht, insbesondere aus Wo oder Mo, wird einer therm. Vorbehandlung in einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre unterworfen u. dann chem. oder elektrochem. durch Eintauchen in eine Salzschmelze oder -lsg. zu einem Feindraht verjüngt. Anwendung dieser Drähte für Mikroelektroden u. Mikropräpariergeräte. (**Oe. P. 136 971** vom 27/10. 1932, ausg. 26/3. 1934.) MARKHOFF.

American Machine and Foundry Co., New York, übert. von: **Daniel D. Jackson**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Einführung von Phosphor in schmelzflüssige Verbleiungsbäder.* Bekanntlich bewirkt ein Zusatz von P zu Bleibädern eine bessere Haftung des Pb auf einer Eisenunterlage. Man führt P in der Weise in das Pb ein, daß man zunächst Pb schm., dann 0,5—1% Sn der Schmelze zusetzt u. schließlich roten P in einer mit Durchbrechungen versehenen Eisenkapsel mit Hilfe eines geeigneten Halters möglichst tief unter die Badoberfläche bringt. Da der spezif. leichte P sofort beim Eintauchen aus der Kapsel herausgespült würde, sind die Öffnungen auf ihrer Oberseite mit einem Bleistreifen verschlossen. Da dieser nicht sofort schm., ist es möglich, die Kapsel mit dem Phosphor auf den Boden des Schmelzgefäßes zu bringen u. den Halter der Kapsel zu befestigen, bevor die Entw. der P-Dämpfe beginnt. (**A. P. 1 950 612** vom 3/5. 1932, ausg. 13/3. 1934.) MARKHOFF.

Heinrich Leiser, Deutschland, *Anode für galvanische Bäder.* Um eine bessere u. gleichmäßigere Löslichkeit der Anoden zu erzielen, verwendet man Anoden, deren Oberfläche im Vergleich zu ihrer M. sehr groß ist. Man erhält solche Anoden, indem man ein Blech aus dem entsprechenden Metall mit nahe beieinander liegenden, zueinander parallelen Einschnitten versieht u. es dann senkrecht zu den Einschnitten auseinanderzieht. Es entsteht eine Anode mit rhomb. Ausschnitten. Die Kanten der übrigbleibenden Stege treten dann aus der Anodenfläche heraus. Da bei diesen Anoden die Verteilung der Stromlinien über die Anodenfläche sehr gleichmäßig ist, arbeiten die Anoden auch gleichmäßig ab. Für die Herst. der Anoden kommen in Frage: Walzmaterial, elektrolyt. gewonnene, gewalzte Platten u. aus Metallpulver gesinterte Platten. (**F. P. 760 697** vom 12/9. 1933, ausg. 28/2. 1934. D. Prior. 12/9. 1932.) MARKHOFF.

Grace Ellen Adey, Totteridge, London, England, *Herstellung galvanischer Überzüge mittels Handanode*, dad. gek., daß man eine Anode aus dem niederzuschlagenden Metall mit einem absorbierenden Material umhüllt, dieses mit einem Elektrolyten tränkt u. dann mit der Anode die zu überziehende Fläche, die kathod. geschaltet ist, überstreicht. Man verwendet gleichgerichteten Wechselstrom oder gleichmäßig unterbrochenen Gleichstrom. (**E. P. 406 767** vom 21/9. 1932, ausg. 29/3. 1934. **Ind. P. 20 266** vom 5/10. 1933, ausg. 14/4. 1934.) MARKHOFF.

Soc. d'Électro-Chimie, d'Électro-Metallurgie et des Acieries Électriques D'Ugine, Paris, Frankreich, übert. von: **Oskar Bornhauser**, Straßburg, Frankreich, *Herstellung galvanischer Überzüge* unter Verwendung eines beutelartigen Badbehälters aus einem elast. isolierenden Werkstoff, der die zu überziehenden Teile völlig umschließt. Die anod. u. kathod. Zu- u. Ableitungen erfolgen durch Metallstifte, die über die Wandung des Behälters verteilt u. durch sie voneinander isoliert hindurchgesteckt werden. Die anod. Stifte sind nur kurz u. aus im Elektrolyten unl. Metall, die kathod. Stifte sind erheblich länger u. stellen den Kontakt mit dem Gegenstand her. Der Behälter wird aus 2 Teilen gebildet, die flüssigkeitsdicht aufeinandergesetzt werden können. (**E. P. 406 923** vom 28/7. 1933, ausg. 29/3. 1934. F. Prior. 29/7. 1932.) MARKHOFF.

Edwin M. Crouch, United States Navy, *Galvanisierung der Innenflächen von großen Hohlkörpern, insbesondere von Kanonenrohren.* Da eine gleichzeitige Galvanisierung großer Flächen außerordentlich hohe Stromstärken erfordert u. eine starke Baderwärmung zur Folge hat, wird eine bewegliche Anode mit kleiner Oberfläche

angewendet, die nach u. nach über die ganze Fläche geführt wird. Zweckmäßig angeordnete Isolierstücke verhindern die unmittelbare Berührung zwischen Anode u. Kathode. (**A. P. 1 953 955** vom 4/1. 1932, ausg. 10/4. 1934.) MARKHOFF.

Dwight T. Ewing, East Lansing, Mich., V. St. A., *Elektrolytische Verchromung.* Als Elektrolyt dient eine Lsg. von CrO_3, der geringe Mengen eines Salzes eines Schwermetalles der 2. oder 3. Gruppe des period. Systems, das unedler als Cr ist, sowie ein l. Persulfat zugesetzt werden. So löst man z. B. 200—300 g CrO_3 in 1 l H_2O u. setzt der Lsg. 10 g Ceroxalat u. so viel von einer 1%ig. Natriumpersulfatlsg. zu, bis bei der Elektrolyse die Bldg. eines braunen Films auf der Kathode nicht mehr auftritt. (**A. P. 1 952 793** vom 3/1. 1927, ausg. 27/3. 1934.) MARKHOFF.

Westinghouse Lamp Co., Pa., übert. von: **Charles V. Iredell**, East Orange, N. J., V. St. A., *Elektrolytische Verchromung.* Die Härte u. Sprödigkeit galvan. Chromüberzüge wird nach den Unterss. des Erfinders nicht allein durch den bei der Elektrolyse aufgenommenen Wasserstoff verursacht, sondern besonders durch kolloidales Chromchromat, das von dem niedergeschlagenen Metall eingeschlossen wird. Die Bldg. von Chromchromat im Elektrolyten muß daher vermieden werden. Hierzu verwendet man als Elektrolyt eine CrO_3-Lsg. (25%) mit dem üblichen H_2SO_4-Zusatz sowie mit einer geringen Menge H_2SiF_6 u. arbeitet nur 3—4% der anfänglich im Bade vorhandenen Cr-Menge aus dem Bade heraus. Im Bad vorhandenes Chromchromat läßt sich z. B. durch Stehenlassen der Lsg. mit eingehängten Bleiplatten entfernen. (**A. P. 1 953 484** vom 11/12. 1928, ausg. 3/4. 1934.) MARKHOFF.

Mond Nickel Co. Ltd. und **Alan Richardson Raper**, London, England, *Elektrolytische Abscheidung von Platinmetallen.* Zur Abscheidung von Pt u. Pd verwendet man eine alkal. Lsg. eines oder mehrerer Salze vom Typus $M(NH_3)_2(CN)_2$, wobei die Amingruppe durch ein organ. Amin ersetzt werden kann, z. B. 5 g $Pd(NH_3)_2(CN)_2$, 20 g $(NH_4)_2SO_4$, 50 g NH_3 in 1 l H_2O. Zur Abscheidung von Rh verwendet man die Lsg. eines Salzes, das man erhält, indem man $(Rh(NH_3)_5Cl)Cl_2$ in wss. NH_3 löst, mit KCN oder HCN versetzt, die Lsg. auf ein kleines Vol. eindampft u. dann mit HNO_3 versetzt. Zur Abscheidung einer Legierung von Pt oder Pd u. Rh verwendet man eine Mischung der beiden oben genannten Lsgg. (**E. P. 408 244** vom 3/10. 1932, ausg. 3/5. 1934.) MARKHOFF.

Thomas P. Shields, Newark, N. J., V. St. A., *Galvanische Abscheidung von glänzenden Rhodiumüberzügen.* Als Elektrolyt wird eine Lsg. von einem Rh-Salz, einem l. Al-Salz u. einer Mineralsäure verwendet. Z. B.: 20 g Rhodiumsulfat, 20 g Aluminiumsulfat u. 50 g Schwefelsäure (92%ig) in 1 l H_2O. Spannung 4,5 Volt. Stromdichte 2 Amp./qcm oder eine Lsg. mit 1% Rhodiumchlorid, 10% Aluminiumchlorid u. 10% freier Salzsäure. Spannung 4 Volt. Stromdichte 2 Amp./qcm. (**A. P. 1 949 131** vom 14/11. 1932, ausg. 27/2. 1934.) MARKHOFF.

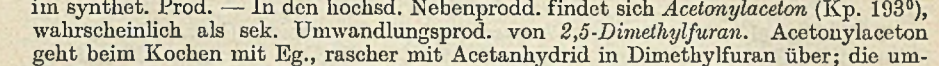
„Hütte". Des Ingenieurs Taschenbuch. Hrsg. vom Akad. Verein Hütte e. V. in Berlin, 26., neubearb. Aufl. Bd. 4, Lfg. 1. (Bogen 1—27.) Berlin: Ernst & Sohn 1934. (XVI, 580 S.) 8°. Ausg. mit Lw.-Decke M. 8.50; mit Ldrdecke. M. 10.—.

P. Dejean et S. Gerszonowicz, Etat actuel de l'essai de fragilité des métaux. Paris: Dunod 1934. (103 S.) Br.: 20 fr.

IX. Organische Industrie.

G. Benson und **A. F. G. Cadenhead**, *Interessante Nebenprodukte bei der großtechnischen Synthese aliphatischer Verbindungen aus Acetylen.* Bei der Ausführung von organ. Synthesen in großem Maßstab lassen sich manche Nebenprodd. nachweisen, die nur in äußerst geringen Mengen auftreten u. teilweise bisher unbekannt sind. In der rohen synthet. Essigsäure findet sich *Diacetyl* in einer Menge von 0,0001% des angewandten Acetaldehyds. Acetaldehyd läßt sich mit zufriedenstellender Ausbeute durch Einw. von Licht in Acetylmethylcarbinol umwandeln, das weiter zu Diacetyl oxydiert werden kann; das Verf. ist aber inzwischen durch den Ausbau eines Gärungsverf. techn. bedeutungslos geworden. — *Crotonaldehyd* wird teils als Nebenprod. bei der Darst. von Acetaldehyd gewonnen, teils aus Acetaldehyd über Aldol dargestellt. In den Dest.-Rückständen finden sich stets hochsd. Nebenprodd. Eines von diesen scheint mit dem *Dicroton* ident. zu sein, dem DELÉPINE (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **150** [1910]. 394) die Konst. I zugeschrieben hat. Diese Formel scheint falsch zu sein. Das rohe Dicroton ist ein Gemisch von hochsd. Ölen, aus dem *1,2-Di-*

hydro-p-toluylaldehyd (II), *1,2-Dihydro-o-toluylaldehyd* (III) u. *Hexadienal* isoliert wurden (vgl. BERNHAUER, C. **1932**. II. 2624. **1933**. I. 2388). Der Geh. des Dicrotons an II scheint beim Aufbewahren zuzunehmen; n_D steigt von 1,485 auf 1,52. — Die in



I II III

der Gärungssessigsäure enthaltene *Glyoxylsäure* findet sich in geringen Mengen auch im synthet. Prod. — In den hochsd. Nebenprodd. findet sich *Acetonylaceton* (Kp. 193°), wahrscheinlich als sek. Umwandlungsprod. von *2,5-Dimethylfuran*. Acetonylaceton geht beim Kochen mit Eg., rascher mit Acetanhydrid in Dimethylfuran über; die umgekehrte Umwandlung läßt sich leicht durch Kochen mit verd. Essigsäure bewirken. — Bei der Darst. von *Äthylacetat* durch CANNIZZAROsche Umlagerung von Acetaldehyd wurden als hochsd. Nebenprodd. nachgewiesen *β-Oxybuttersäureäthylester* (Kp. 184°), *α,γ-Butylenglykolmonoacetat* (Kp. 205°) u. *-diacetat* (Kp. 208°); diese Verbb. sind als Flotationsmittel anwendbar. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**. Trans. 40—43. Febr. 1934. Shavinigan Chemicals Ltd.) OSTERTAG.

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Fluorierung organischer Verbindungen.* Aliphat. oder aromat. Verbb. werden mit *F* in Ggw. eines fl. Verdünnungsmittels bei Tempp. von —100 bis +30°, zweckmäßig in Ggw. von Katalysatoren, wie *J*, *Metallhalogenverbb.* (SbF_3, $SbCl_5$) in der Menge von 0,1—5% der zu fluorierenden Verb. behandelt. — Das fl. Verdünnungsmittel soll sich gegenüber *F* zweckmäßig indifferent verhalten, es kann jedoch auch lösende Eigg. für die Rk.-Teilnehmer wie für das Rk.-Prod. aufweisen. Solche Verbb. sind: *HF*, *Fluorsulfonsäure*, *fluorierte KW-stoffe.* Je nach den Rk.-Komponenten wird bei gewöhnlichem, vermindertem oder auch erhöhtem Druck gearbeitet. Als Ausgangsstoffe seien genannt: KW-stofföle, Kp. 150—300°, Naphthene, Butan, Äthylen, Tetrachloräthan, Fluortrichlormethan, Bzl., Toluol, Xylol, Naphthalin, Chinolin, 4,4'-Dichlorindigo, Anthracen, Anthrachinon, Benzanthron, Auranthron u. a. (**F. P. 761 946** vom 7/9. 1933, ausg. 30/3. 1934. A. Prior. 10/9. 1932.) G. KÖNIG.

H. S. Isbell, Washington, V. St. A., *Umwandlung einer Aldosezuckerart in die entsprechende Säure.* Die elektrolyt. Oxydation des Aldosezuckers wird in einer Säurelsg. in Ggw. eines Katalysators ausgeführt, der die Oxydation beschleunigt. Besonders geeignete Katalysatoren sind Bromide, z. B. $CaBr_2$. Die wss. Lsg. des Aldosezuckers nebst dem Bromid befindet sich in einer anod. Diaphragmakammer. Gegebenenfalls arbeitet man in Ggw. eines Stoffes, der, wie $CaCO_3$, die Rk. verzögert u. die Rk. des Elektrolyten schwach sauer, jedoch annähernd neutral hält. Die Oxydation von Glucose zu *Gluconsäure* wird näher beschrieben. (**Schwed. P. 75 796** vom 11/2. 1932, ausg. 15/11. 1932. A. Prior. 21/2. 1931.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von aromatischen Alkoholen*, dad. gek., daß man Alkylenoxyde oder solche bildenden Stoffe hier im äquimolekularen Verhältnis auf Metallverbb. aromat. KW-stoffe einwirken läßt. (**F. P. 752 478** vom 15/3. 1933, ausg. 23/9. 1933. D. Prior. 16/3. 1932. u. **E. P. 399 258** vom 19/5. 1932, ausg. 26/10. 1933. **Zus. zu E. P. 354 992; C. 1931. II. 3545.**) G. KÖNIG.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Darstellung von Camphen* durch Erhitzen von *Bornylchlorid* (I) über seinen F. mit geringen Mengen von als Katalysatoren dienenden Schwermetallen unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit. Z. B. wird trockenes I nach Zusatz von ca. 1% seines Gewichts Cu-Pulver kurze Zeit über seinen F. erhitzt, bis etwa 50—60% der in ihm gebundenen HCl abgespalten sind. Das gebildete Camphen wird im Vakuum abdest. Die Ausbeute, bezogen auf das umgewandelte I, beträgt ungefähr 100% der Theorie. An Stelle von Cu können andere Schwermetalle wie Fe oder Ni angewendet werden, sowohl in reinem Zustande als auch in Form von Legierungen. Die Metalle können auch in Stücken oder Spänen angewendet werden, sie können auch auf Träger aufgebracht sein. Feuchtigkeitszutritt ist in jedem Fall bei der Rk. zu vermeiden. (**Schwz. P. 163 004** vom 1/11. 1932, ausg. 1/12. 1933.) GANTE.

X. Färberei. Farben. Druckerei.

Karl Braun, *Verschießen durch bakteriologische Wirkung.* Mikroorganismen, die dem Carbonisieren u. der Reinigung der Gespinstfasern widerstehen, können in vielen

Fällen Schädigungen hervorrufen, für die der Färber keine Schuld hat. (Dtsch. Färber-Ztg. **70**. 208. 6/5. 1934.) Süvern.

—, *Anilinschwarz auf tierischen Fasern.* In der Fachliteratur bekannt gewordene Verff. sind besprochen. Außer Wolle ist auch Seide u. Cr-Leder berücksichtigt. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **12**. 175—78. 255—59. April 1934.) Süv.

E. Ristenpart, *Totalechtschwarz auf Seide.* Die von Röll (C. **1934**. I. 2492) angegebenen Erschwerungen werden nicht erreicht. Neu an der Arbeitsweise ist die starke Nachchromung. (Z. ges. Textilind. **37**. 281. 30/5. 1934.) Süvern.

L. P. Michel, *Absorption von Chromsalzen durch Naturseide.* (Rev. univ. Soies et Soies artific. **9**. 185—89. März 1934. — C. **1934**. I. 3396.) Süvern.

Jean Rolland, *Einfluß der Dispersion und Löslichkeit der Farbstoffe auf die Färbung von Celluloseacetat.* Die *Acetatseidenfarben*, Azo- u. Anthrachinonfarbstoffe, werden meist als feine Dispersion im Seifenbade gefärbt. Die Dispersion wird sehr verbessert, wenn man den Farbstoff in einem Lösungsm., z. B. *Methylglykol*, löst u. ins Seifenbad gibt. Man erzielt so bedeutend tiefere u. vor allem besser reibechte Färbungen. Hohe Tempp. sind schädlich, da sie den dispergierten Farbstoff ausflocken; man gibt in diesem Falle ein Schutzkoll., z. B. Leim, sulfonierte Alkohole oder *Emulphor O* (I. G.) zu; das letztere Mittel ist gleichzeitig Schutzkoll. u. Lösungsm. für den Farbstoff. Die erreichbare Farbtiefe hat ihre Grenze in der Löslichkeit des Farbstoffs in der Faser. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 847—50. April 1934.) Friedemann.

Ch. Babey, *Die Ätzen auf Acetat.* Ätzen für verseiftes Acetat, oxydierende u. reduzierende Ätzen mit $SnCl_2$, Hydrosulfiten, Sulfoxylaten u. bas. Zn-Formaldehydsulfoxylat sind beschrieben. (Rev. univ. Soies et Soies artific. **9**. 263—67. 345—47. Mai 1934.) Süvern.

—, *Neue Farbstoffe.* Das von der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. kürzlich herausgebrachte *Naphthol AS-L4G* wird in einem Rundschreiben in der Anwendung für die Druckerei veranschaulicht. Die erzielbaren grün- bis rotstichigen Gelbtöne können mit dem I-Etikett ausgezeichnet werden. Alle Gelbfärbungen sind weiß ätzbar u. können mit Küpenfarbstoffen bunt geätzt werden. Auch für den Direkt-, besonders den Naphtholatdruck ist das Prod. geeignet. (Dtsch. Färber-Ztg. **70**. 209. 6/5. 1934.) Süvern.

—, *Neue Farbstoffe.* Ein neuer saurer Egalisierungsfarbstoff der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. ist *Anthracyaninviolett 4B*, mit klarem blaustichigem Violetton, lebhafter als die ältere 3B-Marke. Vor den gewöhnlichen Säurevioletts ist es durch bessere Lichtechtheit ausgezeichnet. Außer für Wolle kommt der Farbstoff für Seide u. Wollseide in Betracht, ferner für die Halbwollfärberei, da er aus neutralem Bade aufzieht. Für direkten Druck auf Wolle u. Seide eignet er sich, die Färbungen sind nicht ätzbar. *Indocarbon IB Suprafix* wird nach dem Na_2CO_3-Rongalitverf. unter Zusatz von Glucose gedruckt u. gibt noch blumigere blaustichige tiefe Schwarztöne als die IR-Suprafixmarke, die sehr gut licht-, gut wasch- u. genügend Cl-echt sind. Die Schwarzdrucke dürfen mit dem I-Etikett ausgezeichnet werden. Ein neuer Chromierungsfarbstoff für die Wollfärberei ist *Chromgelb A extra*, er wird in erster Linie nach dem Nachchromierverf. gefärbt, kommt aber auch für das Metachromverf. u. auf Cr-Vorbeize in Betracht. Auch für den Vigoureuxdruck ist er geeignet. (Dtsch. Färber-Ztg. **70**. 274. 10/6. 1934.) Süvern.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten. Supraminrot BL* der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. wird wegen seines sehr guten Egalisierens u. seiner Löslichkeit für die Apparatefärberei empfohlen u. wo besonders hohe Lichtechtheit gegenüber früheren Rotmarken verlangt wird. Direkt- u. Ätzdruck auf gechlortem Wollmusselin liefern gute Ergebnisse. Dieselben guten Eigg. hat *Anthralanrot GG*, es läßt Baumwoll- u. Kunstseideeffekte rein weiß. Ein Rundschreiben der Firma behandelt das Färben von Lieferungstuchen mit Helindonfarbstoffen. (Z. ges. Textilind. **37**. 262. 16/5. 1934.) Süvern.

—, *Neue Farbstoffe und Musterkarten.* Nachträge zu den Karten der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.: „Neutralziehende Farbstoffe auf erschwerter Seide", „Färbungen auf unerschwerter Seide" u. „Färbungen auf Kunstseidenstrang (Viscosekunstseide-Agfa)". (Z. ges. Textilind. **37**. 292. 6/6. 1934.) Süvern.

—, *Neue Farbstoffe und Produkte. Luxianrotviolett SCH* der Compagnie française de produits chimiques et matières colorantes de Saint-Clair-du-Rhône ist ein neuer Küpenfarbstoff für das Färben u. Bedrucken pflanzlicher Fasern. Er gibt ein ziemlich lebhaftes Violett mit guten Echtheitseigg. besonders gegen

Alkalien u. Licht, u. sehr guter Cl-Echtheit. Gedruckt wird mit Hyraldit C extra u. K_2CO_3, gute Weißätzen erzielt man mit Hyraldit CL u. Leukoform SC. Vorschriften werden auch für Wolle u. Seide gegeben. (Rev. univ. Soies et Soies artific. **9**. 357—59. Mai 1934.) Süvern.

—, *Neue Farbstoffe und Färbereihilfsmittel.* Für Baumwolle u. andere Pflanzenfasern dient *Cibabordeaux 2 RN (P) pat.* der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. Es färbt etwas gelber u. bedeutend lichtechter als die ältere 2 R (P)-Marke, die Färbungen sind gut bis sehr gut licht- u. gut wasch- u. Cl-echt. Auch für Seide sowie zum Druck auf Baumwolle, Kunstseide u. Seide ist es geeignet, die Färbungen sind weiß ätzbar. Hauptsächlich als Fleckenreiniger kommt *Silvatol I* der Firma in Betracht, es kann auch für Acetatseide verwendet werden u. besonders für Waren, die naß nachbehandelt werden. (Dtsch. Färber-Ztg. **70**. 209. 6/5. 1934.) Sü.

Auguste Boutin, *Beitrag zum Studium der gechromten Farbstoffe.* Von den von den Établissements Kuhlmann in den Handel gebrachten *Inochromfarbstoffen*, die außer für Wolle neuerdings auch für Leder verwendet werden, wurden Löslichkeit, Kolloidalität der Lsgg., Einfluß des p_H-Wertes u. der Konz. auf die Farbkurven u. Einfluß von Elektrolyten auf die Lsgg. untersucht. Reine Wolle wurde hergestellt u. ihr isoelektr. Punkt bestimmt, ferner wurde die Absorption von H_2SO_4 durch Wolle bei verschiedenen Tempp. u. das Quellen der Wolle bei steigenden Tempp. u. konstantem p_H bestimmt. Färbeverss. mit Wolle von verschiedenem p_H in Farbstofflsgg. (Inochromrosa NB u. Kristallponceau 6 RL), die auf denselben p_H-Wert eingestellt waren, wurden ausgeführt. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **12**. 93—99. 273—79. April 1934.) Süvern.

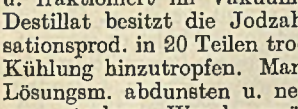
Ludwig J. Belenky, *Über die kolloidchemischen Eigenschaften der Schwefelfarbstoffe.* Die Gründe der geringen Reibechtheit mit S-Farbstoffen gefärbter Halbwollstoffe wurden untersucht. Die Dispersität der Leukolsgg. der S-Farbstoffe ist hoch u. wird bei Nichtvorhandensein von Wollfaser durch techn. Beimengungen prakt. nicht verändert. Die Leukolsgg. haben negative Ladung, ebenso die Fasern, die elektr. Eigg. der Micellen der Leukolsgg. genügen daher nicht, um die Koagulation des Farbstoffs u. die geringe Reibechtheit der Färbung zu erklären. Techn. Beimengungen zum Farbbad für Wolle u. Halbwolle setzen den p_H-Wert der Leukolsgg. herab, p_H wird auch durch Wollfaser unabhängig von Beimengungen verringert. Die Verringerung des p_H führt zum Verlust der Lyophilität. Die eintretende Koagulation wird an der Grenze Faser-Leukolsg. gesteigert. Das erklärt die Reibunechtheit der Färbung. Bei vorsichtiger Oxydation der Leukolsgg. bilden sich Hydrosole der S-Farbstoffe. Dieselben Hydrosole geben auch die Küpenfarbstoffe. Die Hydrosole lassen sich zur colorimetr. Analyse der Farbstoffe für Betriebs- u. Forschungszwecke verwenden. (Kolloid-Z. **67**. 79—87. April 1934. Moskau.) Süvern.

J. Pinte, *Verschießen der Farben im Licht als Funktion ihrer Konzentration.* Der „*kritische Mittelton*" (*ton moyen critique*) wird mit Hilfe des *Toussaintschen Photocolorimeters* mit *Barytweiß* als Standardweiß für jeden Farbstoff in Prozenten des Barytweiß gefunden. Soll das Verschießen eines Farbstoffs gemessen werden, gibt man dem unveränderten Farbstoff die Standardnummer 100 u. trägt die Werte für den veränderten Farbstoff als Ordinaten ein. Vf. kann auf Grund von Verss. u. von physikal. Überlegungen zeigen, daß, die Ausbleichgrade als Ordinaten u. die Mitteltöne als Abscissen eingetragen, alle Farbstoffe die gleiche Kurvenform zeigen, nämlich einen steilen Anstieg von den dunklen Tönen bis zum krit. Mittelton als Maximum u. einen sanfteren Abfall zum Weiß hin. Dabei war im Durchschnitt das Verschießen beim krit. Punkt dreimal so stark wie im Maximum des dunklen Teils. Bei der Gleichmäßigkeit der Kurve kann man für alle Farbstoffe das Ausbleichen bei verschiedenen Konzentrationen berechnen, wenn man den Wert beim krit. Punkt kennt. Daraus erhellt, daß man nicht eine Färbung beim krit. Mittelton mit einem dunklen vergleichen darf. Vf. wirft der 8-Typenskala der Deutschen Echtheitskommission diesen Fehler vor. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 844—46. April 1934.) Friedemann.

Robert D. Nutting, *Die Erkennung kleiner Farbunterschiede an gefärbten Textilien.* Das *visuelle Spektrophotometer* ist nach Draves (C. **1931**. II. 914) dem menschlichen Auge nicht überlegen. Dies gilt aber nicht von dem *photoelektr. Spektrophotometer*, z. B. dem nach A. C. Hardy. Die Brauchbarkeit dieses Instruments wird durch Ausmessungen von Färbungen von 1% *Tartrazin O* mit Zusätzen von 0—0,5% *Croceinscharlach conc.* erwiesen. (Amer. Dyestuff Reporter **23**. 251—52. 275—76. 7/5. 1934.) Friedemann.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Herstellung eines Textilhilfsstoffes*, dad. gek., daß man *Oleinalkohol* (I) in Ggw. eines Kondensationsmittels mit *Bzl.* kondensiert u. das Kondensationsprod. darauf mit einem Sulfonierungsmittel behandelt. — Man löst 134 Teile I in 480 Teilen Bzl., fügt 67 Teile trockenes $AlCl_3$ hinzu u. erhitzt bis zur beendigten Rk. zum Sieden. Das Rk.-Prod. wird in Ä. aufgenommen u. mit 20%ig. HCl geschüttelt. Man wäscht mit W. säurefrei, dest. den Ä. ab u. fraktioniert im Vakuum. Das bei 193—205° bei 1 mm Hg-Druck übergehende Destillat besitzt die Jodzahl 1,4. Zur Sulfonierung löst man 10 Teile des Kondensationsprod. in 20 Teilen trocknem Ä. u. läßt 10 Teile $ClSO_3H$ bei — 10 bis — 5° unter Kühlung hinzutropfen. Man rührt einige Zeit bei der gleichen Temp. nach, läßt das Lösungsm. abdunsten u. neutralisiert. Man erhält eine farblose, in W. klar l. Paste von starkem Waschvermögen. (**Schwz. P. 166 491** vom 26/11. 1932, ausg. 1/3. 1934.) M. F. Müller.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Textilhilfsmitteln*, ausgehend von *aliphat. monomeren Aldehyden* oder *Ketonen* mit mehr als 6 C-Atomen. — 184 Teile *Laurinaldehyd* (I) u. 92 Teile *Glycerin* (II) werden nach Zusatz von 1 Teil konz. HCl 2 Stdn. bei 130° verrührt. Nach dem Abkühlen wird das Prod. mit Ä. verd. u. mehrmals mit einer wss. Na_2CO_3-Lsg. gewaschen. Das mit K_2CO_3 getrocknete Prod. wird im Vakuum dest. Dabei wird das Acetal aus II u. I erhalten. Mit $ClSO_3H$ bildet sich der Schwefelsäureester (III), dessen Na-Salz in wss. Lsg. stark schäumt u. eine große Netz- u. Reinigungswrkg. besitzt. In weiteren Beispielen wird I mit *Äthylenoxyd* in Ggw. von $NiSO_4$ umgesetzt, oder I mit *p-Phenylhydrazinsulfonsäure* oder mit *Äthylendiamin*. In der Patentschrift sind noch weitere Beispiele enthalten. (**F. P. 755 143** vom 4/5. 1933, ausg. 20/11. 1933. D. Prior. 7/5. 1932.) M. F. Müller.



III

I. R. Geigy A.-G., Basel, *Herstellung von Netz-, Dispergier-, Emulgier- und Waschmitteln*, dad. gek., daß man das *Fettalkoholgemisch*, das man durch Red. der Ester der *Palmkernfettsäure* oder *Cocosfettsäure* erhält, oder *Myristinalkohol* (I), *Oleinalkohol* oder *Cetylalkohol* mit *Sulfurylchlorid* (II) verestert u. hierauf das entstandene Prod. mit dem *Na-Salz der Sulfanilsäure* (III) unter Zusatz von säurebindenden Mitteln zur Rk. bringt. — In 214 Teile I tropft man bei 25° 140 Teile II, rührt langsam während 24 Stdn. bei dieser Temp. u. bläst dann einen langsamen Luftstrom durch, um das überschüssige Veresterungsmittel zu entfernen. Das Rk.-Prod. wird nun einem trockenen Gemisch von 200 Teilen III u. 160 Teilen Diäthylanilin beigegeben, wobei Erwärmung eintritt. Man steigert die Temp. bis 120° u. entfernt das Diäthylanilin, sobald eine Probe des Rückstandes in W. l. ist. Das aus der filtrierten wss. Lsg. abgeschiedene Prod. stellt ein helles Pulver dar, das in W. ll. ist u. eine starke Netzfähigkeit u. ein gutes Wollwaschvermögen besitzt. (**Schwz. PP. 167 024** vom 3/9. 1932, **167 025, 167 026, 167 027** vom 10/9. 1932, ausg. 16/4. 1934. **Zus. zu Schwz. P. 163 001; C. 1934. I. 2198.**) M. F. Müller.

I. R. Geigy A.-G., Basel, *Herstellung von Netz-, Dispergier-, Emulgier- und Waschmitteln*, dad. gek., daß man *Myristinalkohol* (I), das *Fettalkoholgemisch*, das man durch Red. der Ester der *Palmkern-* oder *Cocosfettsäure* erhält, *Oleinalkohol* oder *Cetylalkohol* mit *Sulfurylchlorid* (II) verestert u. hierauf das entstandene Prod. mit dem *Na-Salz der Phenol-p-sulfonsäure* (III) unter Zusatz von säurebindenden Mitteln zur Rk. bringt. — In 214 Teile I tropft man bei 30° 140 Teile II, rührt langsam während 24 Stdn. bei 30° weiter u. bläst dann einen langsamen Luftstrom durch, um den Überschuß des Veresterungsmittels zu entfernen. Das Rk.-Prod. wird einem trockenen Gemisch von 200 Teilen III u. 180 Teilen Diäthylanilin beigegeben. Es tritt rasche Erwärmung ein. Man rührt bei 90°, entfernt das Diäthylanilin, löst in W., filtriert u. dampft ein. Das Prod. besitzt eine starke Netzfähigkeit u. ein hohes Wollwaschvermögen. An Stelle von Diäthylanilin kann in die Rk.-M. Na_2CO_3-Lsg. als säurebindendes Mittel getropft werden. (**Schwz. PP. 167 028, 167 029** vom 3/9. 1932, **167 030, 167 031** vom 10/9. 1932, ausg. 16/4. 1934. **Zuss. zu Schwz. P. 163 003; C. 1934. I. 2198.**) M. F. Müller.

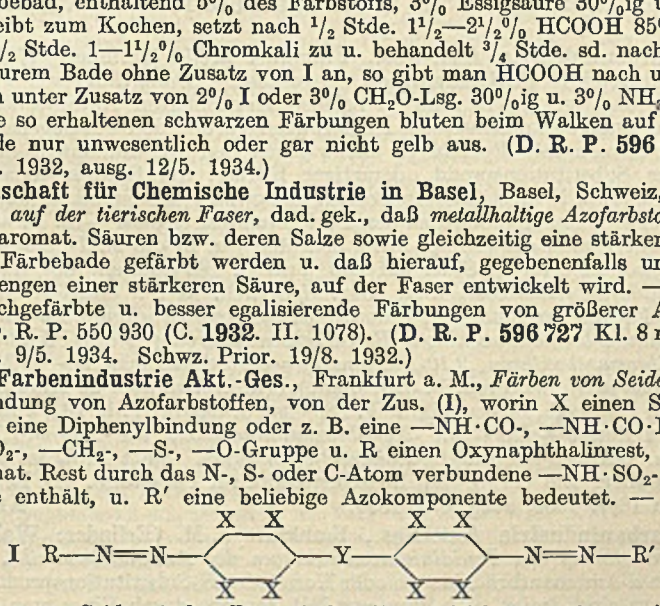
Resinous Products & Chemical Co., übert. von: **Herman Alexander Bruson**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Dispergier-, Reinigungs- und Netzmittel*. Als solche lassen sich in wss. sauren Medien die *Kondensationsprodd. aus Amiden von aliphat. oder hydroaromat. Mono-* oder *Dicarbonsäuren* oder *Naphthensäure* mit mehr als 8 C-Atomen im Molekül, *Formaldehyd* (I) u. *sekundären Aminen* der Formel R·NH·R′, worin R u. R′

Alkylgruppen oder zu einem Polymethylenring verbundene KW-stoffreste darstellen, mit weniger als 7 C-Atomen im Molekül, wie *Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropylamin, Methyläthylamin, Diäthanolamin, Piperidin,* verwenden. Die Kondensation wird durch Erhitzen bis zur W.-Abspaltung in Ggw. oder Abwesenheit eines Lösungsm. unter Mitverwendung von Trialkylaminen oder Oxyden, Hydroxyden bzw. Carbonaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen als Katalysatoren durchgeführt, u. zwar werden Amid, Amin u. I in äquimolekularen Mengen, bei Verwendung eines Carbonsäurediamids jedoch die doppelten Mengen des Amins u. I angewendet. Z. B. werden 5,66 g *Stearinsäureamid*, 2,8 g wss., handelsübliche *Dimethylamin*lsg. u. 3 g wss. I von 30% in 25 ccm Dioxan 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die überschüssigen flüchtigen Anteile des Rk.-Gemisches werden alsdann unter vermindertem Druck abdest. Es werden 6,7 g einer gelben, wachsartigen M. erhalten, von der 1 Teil in 30 Teilen mit 1,5 Teilen Eg. versetztem W. l. sind. Diese Lsg. hat seifenartige Eigg. u. schäumt. (**A. P. 1 952 008** vom 17/6. 1933, ausg. 20/3. 1934.) R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Richard Haynn**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Färben von Wolle mit Nitro-o-oxyazofarbstoffen*, erhältlich aus Nitro-1-diazo-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure u. Kupplungskomponenten, dad. gek., daß man den Färbe- oder den Chromierungs- oder den Kupferungsbädern *Hexamethylentetramin* (I) oder *Formaldehyd* u. NH_3 zusetzt. — Man geht mit der Wolle in ein Färbebad, enthaltend 5% des Farbstoffs, 3% Essigsäure 30%ig u. 3% I, bei 80° ein, treibt zum Kochen, setzt nach 1/2 Stde. 1 1/2—2 1/2% HCOOH 85%ig u. nach nochmals 1/2 Stde. 1—1 1/2% Chromkali zu u. behandelt 3/4 Stde. sd. nach; färbt man aus essigsaurem Bade ohne Zusatz von I an, so gibt man HCOOH nach u. nimmt das Chromieren unter Zusatz von 2% I oder 3% CH_2O-Lsg. 30%ig u. 3% NH_3-Lsg. 24%ig vor. — Die so erhaltenen schwarzen Färbungen bluten beim Walken auf mitgewalkte weiße Wolle nur unwesentlich oder gar nicht gelb aus. (**D. R. P. 596 888** Kl. 8 m vom 24/12. 1932, ausg. 12/5. 1934.) SCHMALZ.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Herstellung echter Töne auf der tierischen Faser*, dad. gek., daß *metallhaltige Azofarbstoffe* zunächst aus einem aromat. Säuren bzw. deren Salze sowie gleichzeitig eine stärkere Säure enthaltenden Färbebade gefärbt werden u. daß hierauf, gegebenenfalls unter Beigabe weiterer Mengen einer stärkeren Säure, auf der Faser entwickelt wird. — Man erhält besser durchgefärbte u. besser egalisierende Färbungen von größerer Ausgiebigkeit als nach D. R. P. 550 930 (C. **1932**. II. 1078). (**D. R. P. 596 727** Kl. 8 m vom 23/8. 1932, ausg. 9/5. 1934. Schwz. Prior. 19/8. 1932.) SCHMALZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Färben von Seide*, gek. durch die Verwendung von Azofarbstoffen, von der Zus. (I), worin X einen Substituenten oder H, Y eine Diphenylbindung oder z. B. eine —NH·CO-, —NH·CO·NH-, —NH·SO_2-, —SO_2-, —CH_2-, —S-, —O-Gruppe u. R einen Oxynaphthalinrest, der eine mit einem aromat. Rest durch das N-, S- oder C-Atom verbundene —NH·SO_2- oder —NH·CO-Gruppe enthält, u. R′ eine beliebige Azokomponente bedeutet. — Beschrieben



ist das Färben von Seide mit dem Disazofarbstoff aus 1 Mol tetrazotiertem *4,4′-Diamino-3,3′-dimethoxydiphenyl* (II), 1 Mol *1-(2′,5′-Dichlorbenzoylamino)-8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure* (III) u. 1 Mol *2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure* (IV) aus 5%ig., 5% H_2SO_4 enthaltender Lsg. in waschechten blauen Tönen. — Nach einer Tabelle können noch folgende Farbstoffe verwendet werden: II ⇄ *1-(2′-Oxynaphthalin-6′-sulfoylamino)-benzol-4-sulfonsäure* oder *2,3-Oxynaphthoylaminobenzol-6-sulfonsäure* (blau); IV ⟵ 4,4′-Diamino-3,3′-dinitrodiphenyl ⟶ *1-Benzoylamino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure* (V) (violett); *1-(2′-Oxy-3′-carboxy-5′-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon* ⟵ *4,4′-Diamino-3,3′-dichlordiphenyl* (VI) ⟶ *2-Benzoylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure* (VII) (braunrot); III ⟵ VI ⟶ IV (violettblau); V ⟵ *4,4′-Diaminodiphenylharnstoff* ⟶ IV (violett); *2-Benzoylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure* (VIII) ⟵ *4,4′-Diaminodiphenylharnstoff-3,3′-disulfonsäure* (IX) ⟶ *2-Oxynaphthalin* (rot); IX ⇄ *1-(2′-Oxynaphthalin-6′-sulfoylamino)-benzol-4-carbonsäure*; *4,4′-Diaminodiphenylsulfon* (X) ⇄ VI oder VIII (rot); VII ⟵ X ⟶ IV oder III (rot). — Als Mittelkomponenten sind weiterhin genannt: Benzidin, Diaminodiphenyläther u. Kondensationsprodd. aus 2 Mol eines aromat. Amins, z. B. Anilin, u. 1 Mol eines Ketons, z. B. Aceton oder

Cyclohexanon. (**F. P. 762 447** vom 18/10. 1933, ausg. 11/4. 1934. D. Prior. 10/11. 1932.) Schmalz.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Herbert August Lubs** und **Herbert Warren Walker**, Wilmington, Del. und **Carl Z. Draves**, Longmeadow, Mass., V. St. A., *Färben von natürlichen und künstlichen Cellulosefasern mit Schwefelfarbstoffen*, dad. gek., daß man das gefärbte Textilmaterial mit Lsgg. behandelt, die Seife oder vollständig neutralisierte Türkischrotöle u. *Alkalifluoride* enthalten. Als Seifen sind die Alkali- u. Oxyalkylaminsalze von höheren Fettsäuren besonders geeignet. Die Lsgg. enthalten zweckmäßig etwas Alkali, z. B. Na_3PO_4 oder Na_2CO_3, u. können auch den gebräuchlichen Appreturgemischen, sofern diese keine Ca-, Mg- oder Zn-Salze enthalten, zugesetzt werden. — Das gefärbte u. getrocknete Baumwollgewebe wird in einer Lsg., die $2^1/_2$% NaF u. $2^1/_2$% Seife enthält, umgezogen, ausgewrungen u. getrocknet. Durch diese Nachbehandlung wird die sonst beim Lagern der gefärbten Ware auftretende Faserschwächung verhindert. An Stelle von NaF kann auch K- oder NH_4F verwendet werden. (**A. P. 1 953 909** vom 25/3. 1932, ausg. 3/4. 1934.) Schmalz.

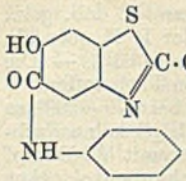
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Schütz**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Färben und Drucken von Acetatseide* mit einem Nitroarylamin, gek. durch die Verwendung von *3-Nitro-4-aminodiphenyl*. Der Farbstoff wird in Dispersion angewendet u. liefert Färbungen u. Drucke von lebhaft gelbem Farbton u. sehr guter Lichtechtheit. (**D. R. P. 596 658** Kl. 8m vom 13/8. 1932, ausg. 7/5. 1934.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Mieg**, Opladen, und **Rudolf M. Heidenreich**, Leverkusen), *Darstellung von Pyridiniumverbindungen*, dad. gek., daß man in solchen halogenierten Anthracenen, Anthrachinonen oder anderen kondensierten ringförmigen Verbb., deren Halogenatome durch einfaches Erwärmen mit *Pyridin* (I) nicht gegen den Pyridiniumrest ausgetauscht werden, oder Substitutionsprodd. derartiger Körper, die Halogenatome mittels I oder seinen nicht am N substituierten Derivv. in Ggw. kondensierend wirkender Metallhalogenide bei erhöhter Temp. durch den Pyridiniumrest ersetzt. — Z. B. wird wasserfreies $AlCl_3$ mit I gemischt (Temp. nicht über 130°) u. in die M. *1-Chloranthrachinon* eingetragen, worauf man $^1/_2$ Stde. auf 250° erhitzt. Es entsteht das *Anthrachinon-1-pyridiniumchlorid*, aussalzbar, l. in konz. H_2SO_4, ll. in W., bildet wl. Pikrat oder Chromat. — Ebenso kann man mit I umsetzen: *2-Chloranthrachinon, 1,5-Dichloranthrachinon, 1-Amino-2-bromanthrachinon, Bz-1-brombenzanthron* (F. des Pikrats des Prod. 220°), *2,7-Dibromanthanthron, 9,10-Dichloranthracen* (erhitzt man 20—30 Minuten auf 215°, so hat das in W. wl. Prod. F. 315° (Zers.), erhitzt man aber 20 Minuten auf 270°, so erhält man ein Prod., dessen Pikrat F. 286° hat u. das in W. ll. ist), *5,7,5',7'-Tetrabromindigo, 1-Amino-4-chlor-* u. *-2,4-dibromanthrachinon, 4,4'-Dibrom-1,1'-dianthrachinonylamin, 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure*. Statt $AlCl_3$ ist auch $FeCl_3$, $ZnCl_2$ verwendbar. Die Verbb. sind Zwischenprodd. für Farbstoffe. (**D. R. P. 593 671** Kl. 12p vom 16/7. 1932, ausg. 5/3. 1934.) Altpeter.

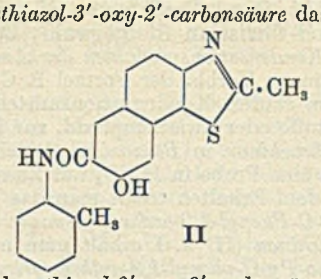
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Mieg**, Opladen), *Darstellung von Pyridiniumverbindungen der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man 1. in α-Aminoanthrachinonen oder Kern- oder N-Substitutionsprodd. derselben mit mindestens einer freien p-Stellung zur NH_2-Gruppe durch Einw. von *Pyridin* (I) oder seinen am N nicht substituierten Derivv. in Ggw. von solchen kondensierend wirkenden Metallhalogeniden, die fähig sind, unter den Rk.-Bedingungen Halogen in obige Verbb. einzuführen, ein oder mehrere H-Atome durch den Pyridiniumrest ersetzt, — 2. die Rk. begünstigende Katalysatoren, wie z. B. Se, S oder J, der Reaktionsmasse zusetzt. — Man mischt z. B. I mit sublimiertem $FeCl_3$ bei nicht über 130°, setzt *1-Aminoanthrachinon* zu u. erhitzt 20 Minuten auf 190—200°, bis eine Probe in W. völlig l. ist. Dann trägt man noch h. in sehr verd. HCl ein u. salzt das *1-Aminoanthrachinon-4-pyridiniumchlorid* aus, Krystalle aus I, l. in konz. H_2SO_4. Die Rk. gelingt auch mit $SbCl_5$. Ferner lassen sich umsetzen: *1,5-Diaminoanthrachinon, 1,8-Diaminoanthrachinon, 1-Methylaminoanthrachinon, 1-Benzoylaminoanthrachinon, 1-p-Toluidoanthrachinon*. — Die Verbb. sind Zwischenprodd. für Farbstoffe. (**D. R. P. 593 672** Kl. 12p vom 17/7. 1932, ausg. 9/3. 1934.) Altpeter.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Gerhard Schrader**, Opladen), *Darstellung von Oxybenzo- bzw. Oxynaphthothiazolcarbonsäurearylamiden*, dad. gek., daß man o-Oxybenzo- u. o-Oxynaphthothiazolcarbonsäuren in an sich üblicher

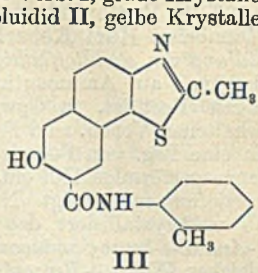
Weise in die entsprechenden Arylamide überführt. — Man erhält z. B. aus *2-Phenyl-6-oxybenzothiazol-5-carbonsäure* in Toluol mit *Anilin* u. PCl_3 die Verb. I, graue Krystalle, aus *2-Methyl-6,7-benzobenzthiazol-3'-oxy-2'-carbonsäure* das Toluidid II, gelbe Krystalle,



I



II



III

u. aus *2-Methyl-6,7-benzobenzthiazol-2'-oxy-3'-carbonsäure* das Toluidid III, F. über 300°. — Die Prodd. haben als Alkalisalze starke Affinität zur pflanzlichen Faser. (Vgl. D. R. P. 566520; C. **1933**. I. 1850.) (**D. R. P. 596 822** Kl. 12p vom 20/11. 1932, ausg. 11/5. 1934.) Altpeter.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Friedrich Muth**, Leverkusen a. Rh.), *Herstellung von wasserunlöslichen Azofarbstoffen*, dad. gek., daß man Diazoverbb. von aromat. oder heterocycl. Aminen oder ihren Derivv., die keine wasserlöslich machenden Gruppen enthalten, für sich oder auf der Faser mit kupplungsfähigen *Aryliden von Diphenylensulfid-o-oxycarbonsäuren* kuppelt. — Folgende Farbstoffe sind genannt: *1-Amino-2-nitro-4-chlorbenzol*, *1-Amino-3-chlorbenzol* (I), *1-Amino-2-nitrobenzol* (II), *1-Amino-3-nitrobenzol* (III), *1-Amino-4-nitrobenzol*, *1-Amino-2-nitro-4-methylbenzol* (IV), *1-Amino-2-methyl-4-nitrobenzol* (V), *1-Amino-2-methyl-5-nitrobenzol* (VI), *1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol* (VII), *1-Amino-2-methyl-3-chlorbenzol* (VIII), *1-Amino-2-methyl-5-chlorbenzol* (IX), *2-Aminodiphenylsulfon* (X), *1-Amino-2-chlor-5-ω-trifluormethylbenzol* (XI), *1-Aminoanthrachinon*, *1-Amino-2-chlor-4-benzoylamino-5-methoxybenzol* (XII), *4-Amino-2,3-dimethyl-1,1'-azobenzol* oder *4-Amino-3,2'-dimethyl-1,1'-azobenzol* (XIII) ⟶ *1-(3'-Oxydiphenylensulfid-2'-carboylamino)-2-methoxy-4-chlorbenzol*; VI, VIII, IX, XII, XIII, *1-Amino-2,5-dichlorbenzol* (XIV), *1-Amino-2-methoxy-5-chlorbenzol* (XV), *1-Amino-2-methoxybenzol-5-sulfonsäurediäthylamid* (XVI) oder *1-Amino-2,4-dimethyl-5-benzoylaminobenzol* (XVII) ⟶ *3-Oxydiphenylensulfid-2-carboylaminobenzol*; VI, VIII, XII, XIV, XV, XVI, *4-Amino-2,4'-dimethyl-5-methoxy-2'-nitro-1,1'-azobenzol* (XVIII), *1-Amino-2,5-diäthoxy-4-benzoylaminobenzol* oder *1-Amino-2,5-dimethoxy-4-benzoylaminobenzol* ⟶ *1-(3'-Oxydiphenylensulfid-2'-carboylamino)-2-methylbenzol*; III—VI, VIII—XII, XIV—XVI, XVIII, *1-Amino-2-methoxy-5-nitrobenzol* (XIX), *4-Amino-2,5-dimethoxy-4'-nitro-1,1'-azobenzol* (XX) oder *4-Amino-2,3'-dimethyl-1,1'-azobenzol* (XXI) ⟶ *1-(3'-Oxydiphenylensulfid-2'-carboylamino)-2-methoxybenzol*; II, IV—VII, XI, XII, XIV—XX oder *1-Amino-2-methyl-4-chlorbenzol* (XXII) ⟶ *1-(3'-Oxydiphenylensulfid-2'-carboylamino)-2-äthoxybenzol*; I, VIII—XI, XIX oder XXII ⟶ *1-(3'-Oxydiphenylensulfid-2'-carboylamino)-3-nitrobenzol*; XIV ⟶ *1-(3'-Oxydiphenylensulfid-2'-carboylamino)-4-chlorbenzol* bzw. *-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol* bzw. *-2-methyl-4-chlorbenzol*; II, V—IX, XI, XII, XIV—XVII, XIX, XX oder XXI ⟶ *1-(3'-Oxydiphenylensulfid-2'-carboylamino)-2-methyl-4-methoxybenzol*; III, V, VI, VIII, XII, XIV, XVII, XXII oder *1-Amino-2-chlorbenzol* (XXIII) ⟶ *1-(3'-Oxydiphenylensulfid-2'-carboylamino)-2,5-dimethoxybenzol*; I, III, VI, VIII, IX, XI, XII, XIV—XVI, XIX oder XXII ⟶ *1-(3'-Oxydiphenylensulfid-2'-carboylamino)-3,6-dimethoxy-4-chlorbenzol*; III—IX, XI—XVII, XIX—XXIII oder *4-Aminodiphenylamin-4',1''-azo-2''-methyl-4''-amino-5''-methoxybenzol* ⟶ *1-(3'-Oxydiphenylensulfid-2'-carboylamino)-naphthalin*; IV ⟶ *1-(3'-Oxydiphenylensulfid-o'-carboylamino)-2-methoxybenzol* (in Substanz). — Die Farbstoffe färben je nach Wahl der Komponenten Baumwolle in roten, grauen, braunen, hauptsächlich jedoch schwarzbraunen u. schwarzen Tönen, die gute Echtheitseigg. besitzen. (**D. R. P. 596 753** Kl. 22 a vom 2/11. 1932, ausg. 9/5. 1934.) Schmalz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Wilhelm Scheurer** und **Georg Niemann**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Disazofarbstoffen*, dad. gek., daß man tetrazotiertes *4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl* (I) mit Homologen des *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons* kuppelt. — Genannt sind folgende Farbstoffe: I ⇄ *1-(4'-Methylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon* oder *1-(2',4'-Dimethylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon*. — Die Farbstoffe sind unl. in organ. Lösungsmm., wie Bzl., A., u. färben

Kautschuk in leuchtend gelben vulkanisierechten Tönen. (**D. R. P. 596755** Kl. 22 a vom 23/11. 1932, ausg. 9/5. 1934.) Schmalz.

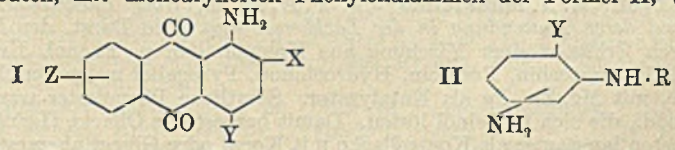
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Max A. Kunz**, Mannheim, **Karl Köberle** und **Christian Steigerwald**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man auf Aminoanthrachinone Verbb. der Formel R·C·N, in der R H oder ein organ. Rest ist, in Ggw. von sauren Kondensationsmitteln einwirken läßt. — Die erhaltenen Verbb. sind Farbstoffe oder Zwischenprodd. zur Herst. von Farbstoffen. — In eine Lsg. von *1-Aminoanthrachinon* in *Benzonitril* (I) leitet man bei 170—180° so lange gasförmige HCl ein, bis eine Probe in H_2SO_4 auf Zusatz von CH_2O keine Farbvertiefung mehr zeigt. Nach dem Erkalten treibt man das Lösungsm. mit W.-Dampf ab u. krystallisiert das *Py-C-Phenyl-1,9-anthrapyrimidin* aus Dichlorbenzol. Aus *1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon* (II) u. I erhält man unter Zusatz von $CuCl_2$ in gleicher Weise *4-Benzoylamino-Py-C-phenyl-1,9-anthrapyrimidin*. Verwendet man an Stelle von II *1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon* (III), so erhält man *5-Benzoylamino-Py-C-phenyl-1,9-anthrapyrimidin*, mit *1-Amino-8-benzoylaminoanthrachinon 8-Benzoylamino-Py-C-phenyl-1,9-anthrapyrimidin*; verwendet man an Stelle von I *Benzylcyanid*, so erhält man die entsprechenden *Py-C-Benzyl-1,9-anthrapyrimidine*. — In eine Dispersion von II u. $CuCl_2$ in einer Mischung aus Phenol u. *Acetonitril* leitet man bei 70° 1 Stde. gasförmige HCl ein, steigert die Temp. unter weiterem Einleiten von HCl auf 150—160° u. hält so lange dabei, bis kein II mehr nachweisbar ist; nach dem Erkalten verd. man mit A. u. etwas NaOH u. saugt das *4-Benzoylamino-Py-C-methyl-1,9-anthrapyrimidin* ab, gelbe Nadeln aus Trichlorbenzol. In analoger Weise erhält man aus III *5-Benzoylamino-Py-C-methyl-1,9-anthrapyrimidin*, aus *1-Amino-4-chloranthrachinon* (IV) das *4-Chlor-Py-C-methyl-1,9-anthrapyrimidin*. — In eine Dispersion von II u. $CuCl_2$ in Phenol leitet man bei 140 bis 150° so lange eine Mischung von HCl u. HCN ein, bis die Lsg. gelb geworden ist; nach dem Erkalten verd. man mit A. u. saugt das *4-Benzoyl-1,9-anthrapyrimidin* ab, gelbe Nadeln aus Trichlorbenzol. In analoger Weise erhält man mit III das *5-Benzoylamino-1,9-anthrapyrimidin*, mit *1-Aminoanthrachinon* das *1,9-Anthrapyrimidin*, mit IV das *4-Chlor-1,9-anthrapyrimidin*, mit *1,4-Diaminoanthrachinon* das *4-Amino-1,9-anthrapyrimidin*, bei längerer Einw. entsteht das *1,9,4,10-Anthradipyrimidin*. Erhöht man die Temp. auf 170—180°, so erhält man aus II *4-Amino-Py-C-phenyl-1,9-anthrapyrimidin*, aus III *5-Amino-Py-C-phenyl-1,9-anthrapyrimidin*. An Stelle von HCN kann man auch KCN oder NaCN verwenden. — In eine Suspension von $CuCl_2$ in einer Lsg. von *2-Aminoanthrachinon* in I leitet man bei 170—180° so lange HCl ein, bis kein unveränderter Ausgangsstoff mehr nachweisbar ist; man saugt h. ab u. wäscht mit A. Das Prod., gelbe Krystalle, enthält 8,85% N u. 14,64% Cl, durch Verseifen mit alkoh. NaOH oder KOH erhält man eine Acetatseide gelb färbendes Prod. Ähnliche Verbb. erhält man mit *2-Amino-3-bromanthrachinon* usw. Eine Mischung von *2-Amino-3-oxyanthrachinon*, $CuCl_2$ u. I erhitzt man unter Einleiten von trockenem HCl langsam auf 170—180°, man erwärmt so lange, bis eine Probe sich nicht mehr in Alkalilauge löst; nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit A., das Prod., F. 330—331°, gelbliche lange Krystalle aus Trichlorbenzol, ist nach der Analyse u. seinen sonstigen Eigg. *C-Phenylanthrachinon-2,3-oxazol*. (**D. R. P. 595903** Kl. 22 b vom 5/10. 1932, ausg. 23/4. 1934.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Honold**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Herstellung von Farbstoffen der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man 1-Amino-4-arylaminoanthrachinon-2-sulfonsäuren, die im externen Arylrest noch eine freie Aminogruppe enthalten, mit Sulfonsäuren von aromat. Halogennitroverbb., die austauschbare Halogenatome enthalten, kondensiert. — Die Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade walk-, wasch-, licht- u. schweißecht grün bis blaugrün. Die Farbstoffe färben aus alkal. oder neutralem Bade ungebeizte Baumwolle grün bis blaugrün. — Zu einer Lsg. der *Verb.* aus dem Na-Salz der *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure* (I) u. *p-Phenylendiamin* (II) in W. läßt man eine Lsg. von Soda u. dem K-Salz der *2,4-Dinitro-1-chlorbenzol-6-sulfonsäure* (III) in W. laufen u. kocht unter Rühren u. Rückfluß 12—16 Stdn.; der gebildete Farbstoff wird ausgesalzen, er färbt Wolle aus saurem Bade blaustichiggrün. Durch Kondensieren der Verb. aus I u. II mit dem K-Salz der *2,6-Dinitro-1-chlorbenzol-4-sulfonsäure* (IV) erhält man einen Wolle blau färbenden Farbstoff. Die Verb. aus I u. *Benzidin* liefert mit dem K-Salz der III einen Wolle grün färbenden, mit IV einen blaustichiggrün färbenden Farbstoff. Die *Verb.* aus I mit *m-Tolidin* gibt mit dem K-Salz von III einen Wolle

grün, die *Verb.* aus I u. *Dianisidin* mit III einen Wolle oliv, die Verb. aus I u. *o-Tolidin* mit III einen Wolle grün färbenden Farbstoff. Die Verb. aus I u. *4,4'-Diaminodiphenyldimethylmethan* gibt mit III oder IV grün färbende Farbstoffe. Aus der *Verb.* aus I mit *4,4-Diaminodiphenylcyclohexan* erhält man mit III oder IV grün bis blaugrün färbende Farbstoffe. (**D. R. P. 596 756** Kl. 22 b vom 25/12. 1932, ausg. 9/5. 1934.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ernst Honold**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Herstellung von sauer färbenden Wollfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man 1-Amino-4-arylaminoanthrachinon-2-sulfonsäuren, die im externen Arylrest noch eine freie oder substituierte Aminogruppe enthalten, mit einem stark wirkenden Sulfonierungsmittel, wie $ClSO_3H$, Schwefelsäuremonohydrat oder schwachem Oleum, behandelt. — Die neuen Verbb. besitzen eine sehr gute Löslichkeit, was durch den Eintritt einer weiteren SO_3H zu erklären ist; in einigen Fällen tritt Carbazolringschluß ein. Die Farbstoffe färben Wolle wasch-, walk- u. schweißecht blau bis blaugrün. — Das *Prod.* aus dem Na-Salz der *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure* (I) u. *p-Phenylendiamin* trägt man unter Kühlen in $ClSO_3H$ ein, läßt einige Stdn. bei Zimmertemp. stehen, gießt in konz. H_2SO_4 u. dann in Eiswasser. Der Farbstoff wird in Soda gel. u. mit NaCl gefällt, er färbt Wolle sehr echt grünstichigblau. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man beim Behandeln der Verb. aus dem Na-Salz von I u. *N-Äthyl-p-phenylendiamin* mit $ClSO_3H$. Das *Prod.* aus dem Na-Salz von I u. *Benzidin* gibt mit 10%ig. Oleum in 2—3 Stdn. bei 50° einen Farbstoff, der Wolle grünstichigblau färbt. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus dem Prod. aus dem Na-Salz von I u. *3-Äthoxybenzidin*. Das *Prod.* aus dem Na-Salz von I u. *Dianisidin* gibt mit H_2SO_4 einen Wolle blaugrau färbenden Farbstoff, das *Prod.* aus dem Na-Salz von I u. *o-Tolidin* einen grünstichigblauen, das *Prod.* aus dem Na-Salz von I u. *m-Tolidin* einen blau färbenden Farbstoff. Das *Prod.* aus dem Na-Salz von I u. *4,4'-Diaminodiphenyldimethylmethan* löst man in $ClSO_3H$, gießt nach mehrstd. Rühren bei 20—30° auf Eis, wäscht säurefrei, löst unter Zusatz von Alkali in W. u. salzt aus; der Farbstoff färbt Wolle blau. Einen ebenfalls blau färbenden Farbstoff erhält man aus dem *Prod.* aus dem Na-Salz von I mit *4,4'-Diaminodiphenylcyclohexan*. Der Farbstoff aus dem *Prod.* aus dem Na-Salz von I u. *4,4'-Diaminodiphenylharnstoff* u. Oelum färbt Wolle blaugrau. (**D. R. P. 596 757** Kl. 22 b vom 5/1. 1933, ausg. 9/5. 1934.) Franz.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Schweiz, *Herstellung von grauen Farbstoffen der Anthrachinonreihe* nach D. R. P. 578 415, dad. gek., daß man Anthrachinonderivv. der Formel I, worin X Halogen oder SO_3H, Y Halogen u. Z H, Halogen oder SO_3H bedeuten, mit monoarylierten Phenylendiaminen der Formel II, worin Y H



oder SO_3H u. R ein aromat. Radikal, das auch substituiert werden kann, bedeuten, kondensiert, wobei die Herst. von Verbb. aus 1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure u. Diaminoarylmonosulfonsäure oder deren Substitutionsprodd. ausgenommen ist. — Die Farbstoffe färben Wolle aus saurem Bade sehr echt grau, die Färbungen können nachchromiert werden. Die Farbstoffe eignen sich auch zum Färben beschwerter Naturseide. Das K-Salz der *1-Amino-2,4-dibrom-8-anthrachinonsulfonsäure* (III) erwärmt man mit dem Na-Salz der *4-Aminodiphenylamin-2-sulfonsäure*, Na_2CO_3, $CuSO_4$ u. W. auf dem Wasserbade; nach Beendigung der Rk. rührt man die M. in angesäuertes W. u. salzt aus; der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade bläulichgrau, die Färbung wird durch Nachchromieren noch grauer; die Färbung auf beschwerter Naturseide ist schiefergrau. — III erhitzt man in einer inerten Atmosphäre mit *4,4'-Diaminodiphenylamin*, Na_2CO_3, $CuSO_4$ u. W. auf 70—80°, das erhaltene Prod. erhitzt man in einem Autoklaven mit Alkalisulfit u. Phenol, bis das in 2-Stellung befindliche Br durch SO_3H ersetzt ist, bläst das Phenol mit Wasserdampf ab u. salzt aus; der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade grau, durch Nachchromieren erhält man ein rötliches Grau. In ähnlicher Weise gibt III mit *4-Aminodiphenylamin* (IV) einen Wolle grünlichgrau färbenden Farbstoff, er besitzt gute Verwandtschaft für beschwerte Seide u. färbt sie grünlichgrau. Der Farbstoff aus III u. *4-Amino-4'-methoxydiphenylamin* färbt

Wolle u. beschwerte Naturseide blaugrau. *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure* erwärmt man in einem inerten Gasstrom mit IV $NaHCO_3$, $CuSO_4$, u. W. auf 60°, bis eine Probe in W. durch Ansäuern vollständig gefällt wird. Der Farbstoff, der durch Lösen in h. verd. Sodalsg. u. Fällen mit HCl gereinigt werden kann, färbt Wolle neutral grau. (D. R. P. **596 836** Kl. 22 b vom 11/12. 1929, ausg. 11/5. 1934. Zus. zu D. R. P. 578 415; C. 1933. II. 4352.) FRANZ.

I. G. **Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Werner Zerweck** und **Max Schubert**, Frankfurt a. M.-Fechenheim), *Herstellung von Farbstoffen der Thioindigoreihe*, dad. gek., daß man aus dem *2-Aminodiphenylenoxyd* (I) nach einer der üblichen Methoden das Oxythionaphthen oder die Oxythionaphthencarbonsäure herstellt, die in der 2-Stellung des Diphenylenoxydringes die Ketogruppe tragen, diese mit zur Herst. von unsymm. indigoiden Farbstoffen geeigneten Komponenten kondensiert u. die so erhaltenen Farbstoffe gegebenenfalls halogeniert. — Die Farbstoffe färben die Faser in farbstarken, meist gedeckten Tönen von guten Echtheitseigg.; sie eignen sich auch zum Zeugdruck. — I führt man nach D. R. P. 491 223 in das entsprechende *Aminothiazol* über, das aus h. verd. HCl als Chlorhydrat in farblosen Nadeln krystallisiert. Durch alkal. Aufspaltung nach D. R. P. 495 102 u. nachfolgende Kondensation mit Monochloressigsäure erhält man *2-Aminodiphenylenoxyd-o-thioglykolsäure* (F. des Anhydrids 285°). Durch Diazotieren u. Umsetzen mit CuCN entsteht *2-Cyandiphenylenoxyd-o-thioglykolsäure, K-Salz*, farblose Blättchen aus W. Beim Erwärmen mit verd. NaOH erhält man die entsprechende *Aminothionaphthencarbonsäure* als swl. Na-Salz u. daraus mit H_2SO_4 das *Oxythionaphthen* (II), das durch Lösen in A. unter Zusatz von wenig Lauge u. Fällen mit HCl gereinigt werden kann. — II gibt in Eg. mit *6-Methoxyoxythionaphthen-p-dimethylaminoanil* bei 80—90° einen die Faser aus der Küpe rotbraun färbenden Farbstoff. Der Farbstoff aus II u. *Oxythionaphthen-p-dimethylaminoanil* färbt gedeckt dunkelbraun, aus II u. *5,6-Benzo-7-chloroxythionaphthen-p-dimethylaminoanil* blaugrau, aus II u. *5,7-Dichlorisatin* braun, aus II u. *5,7-Dichlorisatin-α-chlorid* dunkelgrau u. der aus II u. *4-Methyl-5-chlor-7-methoxyisatin-α-chlorid* grünlichgrau. (D. R. P. **596 399** Kl. 22 e vom 25/11. 1931, ausg. 3/5. 1934.) FRANZ.

XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

M. Michailow und **M. Stoljarow**, *Die elektrischen Eigenschaften von Cumaronharz.* Prüfung eines Cumaronharzes vom F. 70° nach KRAEMER-SARNOW. Die elektr. Eigg. waren befriedigend, dagegen war die mechan. Festigkeit ungenügend. (Plast. Massen [russ.: Plastitscheskie Massy] **1933**. Nr. 5. 12—14.) SCHÖNFELD.

A. J. Kogan, **N. N. Makarenko** und **P. A. Sikar**, *Über Phenolester des Kolophoniums und deren Anwendung in der Lackherstellung.* Die Darst. der Phenolester erfolgte durch Erhitzen einer Mischung aus Kolophonium u. Phenol, Kresol, α- u. β-Naphthol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol unter Durchleiten von Kohlensäure, mit Mg, Zn, Fe als Katalysator. Sämtliche Phenolester waren weiche, klebrige Prodd., die sich in Leinöl lösten. Damit hergestellte Öllacke (Leinöl: Harz = 2: 1) trockneten langsamer als Kontrollacke mit Kopal oder Glycerinharzester. (Farbe u. Lack **1934**. 207—08. 218—19. 232—33. 16/5.) SCHEIFELE.

H. Schmidt, *Neue Herstellungsverfahren für Nitrocelluloselacke.* Patentübersicht über neue Herstellungsverff. für Nitrocellulose, Nitrocelluloselacke, Lösungs- u. Weichmachungsmittel. (Farbe u. Lack **1934**. 256. 268. 6/6.) SCHEIFELE.

J.-H. Frydlender, *Unzerbrechliche Schallplatten für Sprechmaschinen.* Übersicht über Herst. u. Eigg. von Schallplatten auf Grundlage von Schellack, Phenol-Formaldehydharzen, Polyvinylverbb., Cellulosederivv. u. Metallegierungen. (Rev. Produits chim. Actual. sci. réun. **37**. 257—60. 15/5. 1934.) W. WOLFF.

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Ontario, Canada, übert. von: **Henry C. P. Weber**, Edgewood, Pa., V. St. A., *Herstellung von Harzen.* Handelsüblicher Schellack wird mit wss. Alkali hydrolysiert u. gel.; aus der Lsg. wird mit Mineralsäure ein Nd. gefällt, der mit W. gewaschen u. dann völlig getrocknet wird. (**Can. P. 315 444** vom 23/8. 1930, ausg. 22/9. 1931.) ALTPETER.

Ambi-Verwaltung A.-G. i. L., Berlin-Johannisthal, *Trocknen von Platten aus harnstoff-formaldehydhaltigen Kunstharzen.* Geformte Gegenstände aus Kondensationsprodd. von Harnstoff u. Formaldehyd lassen sich mit Luft von hohem Trocknungsgrad durchtrocknen, wenn man die Platten mit porösem Material (Filz, poröser Ton, mikro-

poröser Kautschuk) umhüllt u. dann über diese Umhüllung Luft hinwegführt, in welcher der Partialdampfdruck der zu entfernenden Fl. sehr gering ist. — Beispiel: Ein frisch gegossener, elast. plattenförmiger Rohling aus *Kondensationsprodd.* von *Harnstoff* u. *Formaldehyd* wird mit ca. 1 cm starkem Wollfilz umhüllt, der durch Auflegen auf dünne Rahmen versteift ist. Der umhüllte Rohling wird in einem Trockenkasten mit regelbarer Temperatureinstellung aufgehängt. Durch den Trockenkasten wird unbehandelte Zimmerluft mit einem Feuchtigkeitsgeh. von 5—15% mit einer solchen Geschwindigkeit gesaugt, daß die Luft in dem Trockenkasten in ca. 5 Minuten einmal erneuert wird. (**D. R. P. 596 618** Kl. 39a vom 29/12. 1932, ausg. 7/5. 1934.) SCHLITT.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Phonographenplatte.* Die Scheiben haben glatte oder gelochte Metallverstärkungseinlagen u. gegebenenfalls weitere Einlagen aus anderem Werkstoff. Die Stoffe, in welchen die tönenden Rillen eingraviert sind, werden mit Zwischenlagen aus ungesätt. Polymerisationsprodd. (*Polyvinylacetat, Acrylsäure-, -Methylester, Itaconsäure, Polyvinylalkohol*) vereinigt. (**F. P. 761 578** vom 16/8. 1933, ausg. 22/3. 1934. D. Prior. 17/8. 1932.) SCHLITT.

Arthur D. Little, Inc., Cambridge, übert. von: **Howard J. Billings**, South Acton, Mass., V. St. A., *Schallplatte.* Die Platte besteht aus einem geschichteten Grundkörper, zu dessen Aufbau verfilzte Fasern, wie z. B. Papiermasse, u. ein thermoplast. Bindemittel verwendet sind, ferner aus einer Aufzeichnungsschicht, die sich aus einer unteren Schicht aus faserigem Füllstoff u. thermoplast. Bindemittel u. einem Überzug aus einer thermoplast. M. zusammensetzt. (**Can. P. 318 085** vom 2/7. 1930, ausg. 15/12. 1931.) SARRE.

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York, N. Y., übert. von: **Everett M. Patterson**, Orange, N. J., V. St. A., *Herstellen von Schallplatten.* Die gebräuchliche Wachsmischung aus z. B. Pb- u. Al-Stearat u. Montanwachs wird nur wenige Grade über dem F. auf der unterbrochenen Scheibe binnen 5 Minuten erhitzt u. dann auf Raumtemp. nicht unter 2 Minuten abgekühlt. (**A. P. 1 936 686** vom 23/3. 1931, ausg. 28/11. 1933.) SCHLITT.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

W. B. Wiegand, *Höhere Alkohole in Gummimischungen.* Höhere Alkohole besitzen nicht die aktivierende Wrkg. der Fettsäuren. Sie lösen sich in Gummi nicht auf u. haben daher keinen Einfluß auf das Zinkweiß, was wichtig ist bei Mercapto-Laufflächenmischungen; sie können auch nicht als Ersatz für Stearinsäure gelten; andererseits verzögern sie die Heizung nicht. Höhere Alkohole scheinen die Verteilung von Gasruß in Gummi zu begünstigen. Ihre weichmachende Wrkg. ist größer als bei Stearinsäure, aber geringer als die von Pine tar. Zusätze bis zu 2% bei geeigneter Reduzierung von Pine tar verbessern die Vulkanisation u. die physikal. Eigg. (Canad. Chem. Metallurgy **18**. 24—29. Febr. 1934.) H. MÜLLER.

C. G. Rousselot, *Einmischen von Leim in Gummimischungen.* (Rubber Age [London] **15**. 45—47. April 1934. — C. **1934**. I. 2362.) H. MÜLLER.

W. J. S. Naunton, Maldwyn Jones und **W. F. Smith**, *Ölbeständiger Gummi.* Sehr ausführliche Wiedergabe der C. **1934**. I. 1725 ref. Arbeit. Zahlreiche Kurvenbilder. (Trans. Instn. Rubber Ind. **9**. 169—89. Okt. 1933.) H. MÜLLER.

D. D. Wilkins, *Hartgummi.* Überblick über die Eigg. u. die Anwendungsmöglichkeiten insbesondere in der Galvanisierungstechnik. (Metal Ind., New York **32**. 53—54. Febr. 1934. New York, Am. Hard Rubber Co.) R. K. MÜLLER.

—, *Hartgummi für die chemische Industrie.* Verwendung von widerstandsfähigem, alkali- u. säurebeständigem Hartgummi u. von Latexüberzügen in der chem. Industrie. (AEG-Mitt. **1934**. 158—60. Mai. Kabelwerk Oberspree.) SCHWALBACH.

H. Pichler, *Methan als Rohstoff zur Herstellung synthetischen Kautschuks?* Nach Oest. P. 112 645 (C. **1929**. I. 2837) werden aus Äthylenchlorid u. Polysulfidlsgg. bei 70° kautschukartige Massen erhalten, was experimentell bestätigt gefunden wurde. Man könnte daher aus Methan über Acetylen, Äthylen, Äthylenchlorid zu Kautschukmassen gelangen. (Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **11**. 329—30. 1934. Mühlheim, Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. SCHMIDT.

Brown Co., Berlin, N. H., übert. von: **Roger Benson Hill**, Peabody, Mass., V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschukmilch* zweckmäßig in Ggw. eines hydrophilen Kolloids mit Se. (**Can. P. 316 091** vom 3/7. 1930, ausg. 13/10. 1931.) PANKOW.

Dominion Rubber Co., Ltd., Montreal, Kanada, übert. von: **Sidney Marsh Cadwell**, Borough of Leonia, N. J., V. St. A., *Vulkanisieren von Reifen* in der Form unter Verwendung eines Gemisches eines oxydierenden Gases u. eines zweiten Gases, das den zerstörenden Einfluß des oxydierenden Gases auf die innere Oberfläche verzögert, wie NH_3. (**Can. P. 315 668** vom 8/4. 1930, ausg. 29/9. 1931.) PANKOW.

Goodyear Tire & Rubber Co., V. St. A., *Vulkanisationsregler.* Man gibt neben den Ultrabeschleunigern geringe Mengen (0,1—3%) cycl. Monocarbonsäuren, wie *o-, m-, p-Chlorbenzosäure, p-Nitrobenzoesäure* oder *Brenzschleimsäure* zu der Kautschukmischung, wodurch eine Vulkanisation unter 127° vermieden wird. (**F. P. 761 220** vom 27/12. 1932, ausg. 14/3. 1934. A. Prior. 16/1. 1932.) PANKOW.

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Charles I. Romieux** und **Kenneth D. Ashley**, Elizabeth, N. J., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus den Rk.-Prodd. von alkylierten oder arylierten Dithiophosphaten oder deren Säuren mit Cl_2 oder Cl-Verbb., wie S_2Cl_2, SCl_2, PCl_3, $COCl_2$, Äthylendichlorid, Äthylchlorcarbonat, Amylchlorid, Äthylenchlorhydrin. — Aus einer 40%ig. wss. Lsg. von *Na-Diisopropyldithiophosphat* erhält man unter 10° mit S_2Cl_2 ein Öl der Formel $[(CH_3)_2CHO]_2$: $PS \cdot S \cdot S \cdot S \cdot S \cdot PS$: $[OCH(CH_3)_2]_2$; aus NH_4-Diisopropyldithiophosphat u. Äthylenchlorid durch Erwärmen $[(CH_3)_2CHO]_2$: $PS \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot PS$: $[OCH(CH_3)_2]_2$. Genannt ist weiter der *Äthylameisensäureester* der *Diisopropyldithiophosphorsäure, Glykoldiisopropyldithiophosphat*, das Rk.-Prod. von S_2Cl_2 mit *Diäthyldithiophosphorsäure* u. von SCl_2 mit *Diphenyldithiophosphorsäure.* (**A. P. 1 949 629** vom 17/4. 1928, ausg. 6/3. 1934.) PANKOW.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, O., übert. von: **Winfield Scott**, Nitro, W.-Va., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger*, bestehend aus einem Mononitrophenylderiv. eines Arylthiazyldisulfids, insbesondere *Benzothiazyldisulfid.* (**Can. P. 316 389** vom 22/7. 1930, ausg. 20/10. 1931.) PANKOW.

Dunlop Rubber Co. Ltd., London, **Anode Rubber Co. Ltd.**, Guernsey, **Evelyn William Madge** und **Albert Nelson Ward**, Birmingham, England, *Poröse Kautschukmassen erhöhter Reißfestigkeit* z. B. zur Herst. von Brandsohlen. Gewebe aus verflochtenen Fasern (Jute, Kokosnußfaser, Kapok, Baumwollfaser, Kunstseideabfälle, Zellstoffasern, Asbest, Glas-, Schlackenwolle) werden mit Kautschukmilch, die zweckmäßig wärme- oder zeitempfindlich gemacht worden ist, imprägniert. Die M. wird mit oder ohne Anwendung zusätzlicher gasförmiger oder fl. Koagulationsmittel koaguliert u. nach BECKMANN auf mikroporösen Kautschuk vulkanisiert. Die vegetabil. Fasern sollen wenig Wachs enthalten u. zweckmäßig gebleicht sein. Man kann sie mit Netzmitteln behandeln. — Man legt ein Gewebe aus Baumwollfasern in eine flache Schale u. behandelt mit Kautschukmilch (45% Gesamtfeststoffgeh., 0,2% Alkali in Form von NH_3) folgender Zus.: 100 (Gewichtsteile) Kautschuk, 25 S, 2 ZnO, 3 Zn-Oleate, 10 Weichmacher, die bei 5° mit 3 ccm 25%ig. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. pro 100 g Mischung versetzt ist. Man entfernt die Fasermasse, preßt sie flach, koaguliert in h. W. unter gleichzeitiger oder nachfolgender Vulkanisation nach BECKMANN. (**E. P. 405 291** vom 2/8. 1932, ausg. 1/3. 1934.) PANKOW.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Kanada, übert. von: **Charles M. A. Stine** und **Cole Coolidge**, Wilmington, Del., und **James E. Booge**, Newark, N. J., V. St. A., *Kautschukküberzüge.* Man dispergiert unvulkanisierten Kautschuk (100 Pfund) in einem trocknenden Öl (40 Gallonen) oberhalb 90° F, aber unterhalb der Depolymerisationstemp. des Kautschuks, gibt ein metall. Trockenmittel, ein Verdünnungsmittel, gegebenenfalls ein Pigment u. ein Vulkanisiermittel zu u. hält den daraus hergestellten Film bei einer Temp., bei der der Film noch nicht zers. wird, bis das Öl oxydiert u. der Kautschuk vulkanisiert ist. (**Can. P. 312 338** vom 31/12. 1929, ausg. 16/6. 1931.) PANKOW.

Michelin & Cie., Clearmont-Ferraud, übert. von: **André Jules Michelin**, Paris, *Kautschukküberzug auf harten Körpern, wie Metall*, z. B. Drähte oder Streifen. Als Zwischenschicht verwendet man ein dichtes Gewebe, das z. B. in Form von Fäden oder Streifen um den Draht gewickelt wird. (**Can. P. 315 723** vom 22/5. 1930, ausg. 29/9. 1931.) PANKOW.

Vedag, Vereinigte Dachpappen-Fabriken Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Fußbodenbelag.* Gewebehaltiger Altkautschuk, z. B. von Reifen, wird fein gemahlen, mit *Kautschukmilch* u. erforderlichenfalls Vulkanisationsbeschleunigern, Füll- u. Farbstoffen, wie Zellstoff, Leder-, Korkmehl, Asbest, Mineralstoffen gemischt, auf

Gewebe gestrichen u. vulkanisiert. (**F. P. 757 627** vom 26/6. 1933, ausg. 29/12. 1933. D. Prior. 4/7. 1932.) PANKOW.

Henri Walter Cowling, England, *Herstellung von Kautschukpflaster.* Latex wird durch Zusatz von Casein oder Thymol haltbar gemacht. Vor dem Gebrauch wird diese Kautschukmilch mit gebräuchlichen Beschleunigungsmitteln vermischt u. mit einem feinverteilten Gemenge aus Kaolin, Kokspulver, S, ZnO u. $Ca(OH)_2$ vermengt. Die M. wird zum Bekleiden von Straßendecken o. dgl. verwendet. (**F. P. 760 962** vom 18/9. 1933, ausg. 7/3. 1934. E. Prior. 7/4. 1933.) HOFMANN.

Henry Walter Cowling, England, *Herstellung von Kautschukpflaster.* Auf eine trockene Straßenbettung aus Beton, welche oberflächlich kleine Hohlräume besitzt, wird ein Klebemittel, wie Bitumen o. dgl., ausgebreitet. Auf die so vorbehandelte Straßendecke wird Latex aufgebracht. (**F. P. 760 971** vom 19/9. 1933, ausg. 7/3. 1934. E. Prior. 7/4. 1933.) HOFFMANN.

Les Établissements Maréchal, Frankreich, *Pflasterstein*, bestehend aus einer Hohlform aus halbhartem Kautschuk, welche mit Teer u. Steinabfällen gefüllt ist u. welche mit einer Deckplatte aus elast. Kautschuk bedeckt ist. Der Formling kann unter Anwendung von Druck vulkanisiert werden. (**F. P. 759 910** vom 16/11. 1932, ausg. 13/2. 1934.) HOFFMANN.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

M. Samec, *Der Aufbau der Stärkekörner.* Aus einer Stärkelsg., die 30 Min. auf 120° erhitzt wurde, erhält man durch Elektrodialyse ein ca. 0,4%ig. Sol. Das Gel ist, außer der hohen Viscosität von 5,3 gegenüber 0,61 im Sol, besonders elektrochem. u. im P-Geh. vom Sol unterschieden. Diastat. Abbau der Kartoffelstärke u. Peptisation mit ultravioletten Strahlen liefert Abbauprodd. mit höherem P-Geh. als die Muttersubstanz. Der Tatsache, daß die P-Bindung bis in das Gebiet der niedrig molekularen Abbauprodd. erhalten bleibt, wird die Annahme einer esterartigen Bindung der Phosphorsäure am besten gerecht. $R\text{-}OPO(OH)_2$. Phosphorylierung der im Sol enthaltenen Kohlehydrate lieferte durch Elektrodialyse abscheidbare Gallerten, deren P-Geh. u. Normalität der akt. H-Ionen im gleichen Verhältnis stehen wie beim Kartoffelamylopektin. Weizenamylopektin zeigt die Anomalie der Kataphorese, trotzdem die Phosphorsäure dem Kolloid eine negative Ladung verleiht. Nach ausgiebiger Reinigung der Weizenstärke lassen sich N u. P nicht entfernen. Sie stehen in einem konstanten atomaren Verhältnis von etwa 1 : 2, was zu der Annahme führt, daß der P in Form von Phytovitellinen oder salzartig als Proteinamylophosphat gebunden ist. Behandlung der Weizenstärke mit alkoh. KOH läßt den P-Geh. um 93,5%, den N-Geh. um 88° sinken. Der übrigbleibende P-Geh. ist zwar sehr gering, aber er verleiht dem Gel eine saure Rk., wodurch das Weizenamylopektin kartoffelähnlich wird. Umgekehrt kann man das Kartoffelamylopektin weizenähnlich machen. Vergleichende Amylolysen mit reinster α- u. β-Amylase ergaben, daß die J-Farbe mit verschiedenen Diastasen verschieden abklingt. Während die Amylokörper sowohl durch α- als auch durch die β-Amylase total verzuckert werden, gelingt dies bei den Erythrokörpern nur mit β-Amylase. Die α-Amylase führt die Hydrolyse nur zu 70% durch. Im Hydrolysenrest konnte eine krystallisierte Hexa-ose, sowie ein Trisaccharid nachgewiesen werden. Diese Verss. weisen darauf hin, daß das die Stärkekörner aufbauende Polysaccharid in isomeren Formen auftritt, die durch kolloidchem. Eigg. u. die Spezifität der sie angreifenden Enzyme unterschieden sind. Alle diese Tatsachen stimmen gut mit dem Bild über den Aufbau des Stärkekornes überein, welches VAN DER HOEVE, BUNGENBERG DE JONG u. KRUYT (C. **1934**. I. 674) gegeben haben. (Z. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwes. **21**. 111—18. Mai 1934. Laibach, Jugoslawien, Univ.) HAEVECKER.

John T. Gibbons, *Herstellung und Verwendung von Stärkeprodukten.* Allgemeines über *Stärke* u. ihre Sorten. Löslichmachung, Aufschließung u. Umwandlung von Stärke. Hitze oder Anwendung von Säuren — meist H_2SO_4 — führt Stärke je nach den Arbeitsbedingungen in verschiedene Prodd. bis zu *Dextrin* über. Mit Essigsäure erhält man ein zu 7—8% acetyliertes, sehr gut klebendes Prod. Eine gebleichte Schlichtstärke erhält man durch Behandlung der Stärke mit Ca- oder Na-Hypochlorit. Sehr dünne u. daher konz. Lsgg. kann man durch Aufschließen mit Enzymen bei 150—160° F erzielen, wobei man bei dem gewünschten Punkt zum Kp. treibt u. so die Enzyme abtötet. Mit Alkali kann man aus *Tapiokastärke* einen sehr guten Klebstoff machen, der glatter u. dünnflüssiger ausfällt, wenn mit Säure vorbehandelt wurde. („*Perkins*

Glue".) Klebstoffe erhält man auch mit $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $NH_4 \cdot CNS$ u. a. Durch Erhitzen der Stärke unter Druck u. plötzliche Druckentspannung werden die Körner gesprengt, u. es entsteht ein in k. W. l. Prod. Verss., Stärke durch Behandeln mit $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$ in W. unl. zu machen, gaben noch kein prakt. verwertbares Resultat. (Amer. Dyestuff Reporter **23**. 285—88. 21/5. 1934.) FRIEDEMANN.

Auguste Eugène Vasseux, Frankreich, *Extrahieren von Zuckerrübenschnitzeln* oder von anderen zuckerhaltigen Stoffen. Ausführungsform des Verf. des Hauptpatents darin bestehend, daß der Saft in den Diffuseuren mittels Druckluft oder eines anderen Druckgases, wie CO_2 oder SO_2 weitergeführt u. in die Verteiler gedrückt wird. (**F. P. 43 187** vom 22/11. 1932, ausg. 9/3. 1934. **Zus. zu F. P. 745 207; C. 1933. II. 2068.**) M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsgewerbe.

U. Simoens, *Antiseptische Kraft des Hopfens von Poperinghe.* Vf. berichtet über die außerordentlich hohe antisept. Kraft dieses Hopfens. Vergleichsanalysen. (Petit J. Brasseur **42**. 417—18. 27/4. 1934.) SCHINDLER.

H. Lloyd Hind, *Regelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Gersten und ihr Einfluß auf die Qualität.* Zusammenfassende Darst. der Arbeiten von BISHOP u. DAY (C. **1934**. I. 964), BISHOP (C. **1934**. I. 3406) u. BISHOP u. MARX (C. **1934**. I. 3139). (Petit J. Brasseur **42**. 338—44. 6/4. 1934.) SCHINDLER.

Albert Hesse, *Über die Verwendung von Enzymen in der Industrie.* I. Teil. *Abbau von Stärke und Eiweiß beim Mälzen und Maischen.* Zusammenfassende Literaturübersicht über den Stärkeabbau durch die Amylase des Malzes unter besonderer Berücksichtigung ihrer Aktivatoren (Komplement, Amylokinase, Sistoamylase u. Eleutoamylase). Ferner werden die enzymat. Vorgänge durch die Anwesenheit der Amylase im ruhenden u. keimenden Malzkorn, sowie beim Maischprozeß besprochen. Schließlich wird der Eiweißabbau beim Mälzen u. Maischen durch die Proteasen (Proteinase u. Peptidase) entsprechend den verschiedenen Stickstoffverbb. eingehend behandelt. (Ergebn. Enzymforschg. **3**. 95—134. 1934.) SCHINDLER.

Herbert Kämpf, *Beitrag zur biologischen Säuerung von Maischen und Würzen mit Proteolytmalz.* Vf. schildert ausführlich die Herst. von Bier mit 2 u. 5% Proteolytmalzzusatz. Verschiedenheiten gegenüber Suden mit n. Malz beim Maischen u. Gären werden besprochen. Ferner wird die Menge der Hopfengaben u. die Wirtschaftlichkeit des Brauens mit Proteolytmalz durch Zahlen belegt. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **74**. 297—99. 25/4. 1934.) SCHINDLER.

W. V. Cruess, *Alterung von Wein.* Besprechung im Zusammenhange. Abscheidung von Weinstein, Einfluß von Mikroorganismen u. Temp., künstliche Schnellalterung. Abstich von der Hefe, Schönung durch Zentrifugen. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. **13**. 263—66. 279. Mai 1934. Univ. of California.) GROSZFELD.

Lloyd A. Hall, *Sediment in Portwein.* Eine in Portwein öfter beobachtete Trübung erwies sich als Eiweißgerbstoff, der anscheinend im Zusammenhang mit Temp.-Schwankungen durch die Säure des Weines ausgefällt wird. (Fruit Prod. J. Amer. Vinegar Ind. **13**. 270—71. Mai 1934. Chicago, Ill.) GROSZFELD.

Th. von Fellenberg, *Zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens von zur Weinbehandlung benutzter Kohle.* Unters. einer Reihe zur Weinbehandlung dienender Kohlen auf adsorbierende Wrkg., Angaben über adsorbierte Mengen von verschiedenen Stoffen bei der Halbadsorption. Über Einzelheiten (Tabellen) vgl. Original. Vergleich von Kunstrosés nach ROCQUES aus verschiedenen Rotweinen u. aus mit Kohlen oder Gelatine vorbehandelten Rotweinen ergab mangelhafte Übereinstimmung. Das auffallend günstige Verh. geringwertiger Kohlen gegen H_2S wird durch chem. Bindung an Schwermetalle neben der Adsorptionswrkg. erklärt. Gegen Tannin, Methylenblau, NaCl, NaJ, Isobutylalkohol u. Vanillin verhalten sich Kohlen mit geringen Ausnahmen n.: Eine Kohle, die Methylenblau oder Tannin besser adsorbiert als eine andere, adsorbiert auch NaJ u. Vanillin besser. Eine deutlich selektive Wrkg. wurde in keinem Fall festgestellt, auch nicht in bezug auf Geruchsstoffe bzw. Farbstoffe. Zur Best. der Adsorption genügt also ein Adsorbendum. Empfohlen wird dafür eine Lsg. von 1 g Methylenblau-HCl GRÜBLER im Liter unter bestimmten Bedingungen. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **25**. 65—81. 1934. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

Eduard Jacobsen, *Neuzeitliche Reinigungsmittel in den Essigfabriken.* Prakt.

Angaben u. a. über Reinigung von Fässern, Kufen, Flaschen u. Schläuchen mit P_3 u. P_3-steril. (Dtsch. Essigind. **38.** 123—24. 20/4. 1934.) GROSZFELD.

J. Pritzker, *Zur Unterscheidung des Weinessigs von anderen Essigarten.* (Vgl. C. **1934.** I. 965.) Ebenso wie die Prüfung nach PATZAUER sind die von PRATOLONGO (vgl. C. **1933.** I. 3016) vorgeschlagenen Jodzahlen u. die Oxydierbarkeit mit $KMnO_4$ zur Unterscheidung des Weinessigs ungeeignet. Bessere Dienste leisten Nachweis u. Best. des Acetylmethylcarbinols, dessen Geh. im Weinessig zwischen 49 u. 122 mg/l schwankt. Analysenergebnisse von Weinessigen des Handels, auch Glyceringeh. in einer Tabelle. Bei der A.-Best. in Essig geht Acetylmethylcarbinol quantitativ in das Destillat u. kann darin ziemlich genau mit FEHLINGscher Lsg. nach ARBENZ (vgl. C. **1924.** II. 251) durch Stehenlassen über Nacht (1 Acetylmethylcarbinol = 0,25 Cu_2O) bestimmt werden. In authent. u. durch richtige Vergärung erhaltenen Spritessigen war Acetylmethylcarbinol nicht nachzuweisen. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **25.** 101—06. 1934. Basel.) GROSZFELD.

California Packing Corp., übert. von: **Charles S. Ash**, San Francisco, Calif., *Essiggärung.* In einem Bottich ist ein aus porösem Material bestehender flacher Körper mit einer Neigung 20 : 1 angeordnet, der als Essigbakterienunterlage dient. Hierüber rieselt innerhalb 12—36 Stdn. in Intervallen verd. A., der auf dem Bakterienbett oxydiert wird. Der jeweils nachfolgende A. spült die gebildete Essigsäure ab u. tränkt gleichzeitig die poröse M. zur erneuten Oxydation. Es gelingt hierdurch, den Essigsäuregeh. stark anzureichern, ohne Über- oder Unteroxydation u. A.-Verlust. Abb. (**A. P. 1 948 836** vom 19/11. 1932, ausg. 27/2. 1934.) SCHINDLER.

XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

Hugo Kühl, *Die Vorbedingungen für die Lagerung des Getreides.* Maßnahmen zur Belüftung u. Entstaubung des Getreides vor der Einlagerung. (Mühle **71.** 473—76. 3/5. 1934.) HAEVECKER.

Karl Schmorl, *Die Atmung des Getreides und ihr Einfluß auf die Lagerfähigkeit.* Vf. empfiehlt gute Lüftung u. niedrige Temp. zur Verhinderung der Atmung während der Getreidelagerung. (Mühle **71.** 475—76. 3/5. 1934.) HAEVECKER.

C. O. Swanson, *Einige Faktoren, die in der Beschädigung der Weizenqualität eingeschlossen sind.* Als Maß für die durch längeren Aufenthalt feuchten Weizens in feuchter Atmosphäre u. Schimmelwachstum entstehende Beschädigung bestimmt Vf. die im Weizenfett enthaltene Säuremenge, die Ranzidität. (Cereal Chem. **11.** 173—99. März 1934. Manhattan, Kansas.) HAEVECKER.

Natalie P. Kosmin, *Über einige Fragen der chemischen Betriebskontrolle.* Besprechung der in der Mehlchemie üblichen Methoden zur Betriebskontrolle. (Mühle **71.** 653—56. 14/6. 1934.) HAEVECKER.

A. J. Amos, *Die wissenschaftliche Betriebskontrolle in englischen Mühlen.* (Mühle **71.** 655—58. 14/6. 1934.) HAEVECKER.

H. Kühl, *Die Gesundheitsprüfung von Getreide und Mehl.* Vf. empfiehlt Prüfung des Getreides auf Keimfähigkeit u. Unters. lagernder Mehle auf Bakterien- u. Hefebefall durch Aufbewahren der feuchten Proben unter sterilen Bedingungen im Brutschrank. (Mühle **71.** 653—54. 14/6. 1934.) HAEVECKER.

C. E. Rich, *Die chemischen und physikochemischen Veränderungen im Weizenmehl durch künstliche Reifungszusätze.* Die verbessernde Wrkg. von Agene, Betachlora u. $KBrO_3$ auf durchgemahlene Mehle ist abhängig vom Proteingeh. Die für eine maximale Wrkg. dieser Mittel nötige maximale Menge verläuft mit dem Proteingeh. parallel. Best. der Viscosität, des in 2-n. $MgSO_4$-Lsg. l. Proteins u. des in W. l. Proteins ergab keine Veränderung dieser Faktoren durch den Zusatz der Mehlveredelungsmittel. Eine nachweisbare Wrkg. übt nur Agene auf die im Keimling befindlichen Lipoide aus. Auf bereits gebleichtes Mehl wirkten dagegen mit Agene behandelte Keimlinge nicht mehr backverbessernd. Die Wrkg. der Agentien erstreckt sich also einmal auf den Keimling, dessen backverschlechternde Eigg. zurückgedrängt werden, u. andererseits auf die Proteine. (Cereal Chem. **11.** 201—27. März 1934.) HAEVECKER.

A. Schulerud, *Der Säuregradbegriff.* Zur Kennzeichnung der Stoffe, die nach den verschiedenen Methoden der Säuregradbest. im Mehl erfaßt werden, trennte Vf. die Gesamtsäure in mit Ä. extrahierbare Fettsäuren, mit hochkonz. Aceton fällbare Proteine u. in ungefällt bleibende, in W. l. Säuren. Die Unterss. erstreckten sich auf wss. A.-

u. Acetonauszüge in Abstufungen von 10 zu 10%. A.- u. Acetonauszüge geben ein Maximum des Säuregrades bei 60—70% u. ein Minimum bei 30%. Das Maximum ist in beiden Fällen fast dasselbe, während das Minimum beim A. weit ausgeprägter ist, was in der leichteren Löslichkeit des Proteins in verd. Aceton begründet ist. Der Säuregrad u. der P_2O_5-Geh. der Lsgg. verlaufen ähnlich, ohne daß zwischen beiden ein konstantes Verhältnis besteht. Zwischen gel. Protein u. Säuregrad besteht in den A.-Auszügen eine deutliche Beziehung. Die Fettsäuren lösen sich wenig in W. u. verd. A. Bei ca. 40% A. oder Aceton nimmt die Löslichkeit stark zu, u. bei ca. 60% sind alle Fettsäuren gel. Vf. diskutiert die verschiedenen gebräuchlichen Lösungsmm. u. kommt zu dem Schluß, daß zur Best. des Säuregrades im Mehl am günstigsten 67%ig. A. verwendet wird. Bei dieser Konz. sind die Fettsäuren vollständig l., die Proteinlöslichkeit hat ihr Maximum, u. die in W. l. Komponente ändert sich nur wenig bei weiterer mäßiger Verdünnung. Beim Titrieren der Auszüge in 67%ig. A. tritt vor dem Umschlag gegen Phenolphthalein eine gelbgrüne Farbe auf. Vf. fand, daß diese Farbe ein Indicatorfarbstoff aus der Kleie ist. Der Farbstoff ist sehr beständig u. läßt sich nicht vor der Best. entfernen. Bei der Zerlegung der Auszüge geht er in den W.-l. Anteil, die anderen Fraktionen sind frei davon. Mit zunehmendem Alter der Mehle steigt die Fettsäuremenge, während die anderen Säuren nur wenig zunehmen. Das Verhältnis zwischen den Säuregradswerten, mit 67 u. 96%ig. A. bestimmt, nimmt regelmäßig ab, u. kann zur Schätzung des Alters eines Mehles benutzt werden. (Z. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwes. **21.** 29—32. 68—71. 134—36. Mai 1934.) Haev.

Ernst Berliner, *Über die Zusammenhänge zwischen Kleberqualität, Teigbeschaffenheit, Zuckerbildung, Trieb und Backfähigkeit bei Weizenmehlen.* Bei gleicher Quellzahl bildet das Mehl mit höherer diastat. Kraft bessere Gebäcke aus. Der Trieb der Hefe ist eine Funktion der diastat. Kraft des Mehles u. der Hefebeschaffenheit. Mehle mit hoher Quellzahl benötigen weniger Trieb, da sie das Gas besser halten. (Mühle **71.** 661—64. 14/6. 1934. Darmstadt, Forschungsinstitut für Getreidechemie.) Haev.

C. E. Mangels, *Sortenbedingte und andere Veränderungen der Peptisationsfähigkeit von Weizenmehlproteinen.* Unterss. an verschiedenen Weizensorten der Ernten 1930 bis 1932 zeigten, daß die Veränderungen der Peptisationsfähigkeit nicht so groß waren wie die Unterschiede in der Backfähigkeit. Einflüsse der Sorte u. der Wachstumsbedingungen wurden durch die Best. nicht kenntlich. (Cereal Chem. **11.** 164—72. März 1934. Fargo, North Dakota.) Haevecker.

W. F. Gericke, *Wirkung von Nitratsalzen als Düngemittel bei in flüssigem Medium gezogenem Weizen auf die Gebäckausbildung.* II. (I. vgl. C. **1933.** II. 2339.) 3 Monate alter Weizen wurde mit Nitraten gedüngt. Der hieraus gewonnene Weizen wurde gemahlen u. das Mehl verbacken. Die Gebäcke waren alle besser als die aus ungedüngtem Weizen. Die Qualität der Brote war am besten bei $Ca(NO_3)_2$; dann folgten KNO_3, $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$ u. NH_4NO_3. Bemerkenswert ist, daß NH_4NO_3 an letzter Stelle steht, trotzdem es dem Weizen den höchsten Proteingeh. verleiht. Die Kleberqualität war jedoch unbefriedigend. (Cereal Chem. **11.** 141—52. März 1934. Berkeley, California, Univ. of California.) Haevecker.

W. F. Gericke, *Wirkung von Chloriden als Düngemittel bei in flüssigem Medium gezogenem Weizen hinsichtlich auf die Gebäckausbildung.* III. (II. vgl. vorst. Ref.) $CaCl_2$-Düngung ergibt das höchste Brotvol. bei allen Weizen mit niedrigem Proteingeh. Die Reihenfolge der Wrkg. von KCl, NaCl u. $MgCl_2$ ist stark vom Backverf. abhängig. (Cereal Chem. **11.** 335—43. Mai 1934. Berkeley, California, University of California.) Haev.

John W. Read und **Louis W. Haas**, *Die Backfähigkeit der Mehle als Einwirkung verschiedener enzymatischer Eingriffe.* Proteolyt. Enzyme wirken meistens infolge Kleberschwächung verschlechternd auf ein Mehl ein. Zuweilen können jedoch geringe Mengen Papain u. Trypsin die Teigeigg. verbessern, indem trocknere, lebhaft gärende Teige resultieren, die Gebäcke sehr guten Vol. u. guter Porenbldg. liefern. (Cereal Chem. **11.** 280—98. Mai 1934. Chicago, Illinois, The W. E. Long Company.) Haev.

William R. Green, *Der Wert der diastatischen und anderer enzymatischer Kräfte. Eine Untersuchung von der praktischen Seite.* Unters. auf die Brauchbarkeit von Malzweizen, Diastase F, Pepsin, Pankreatin, Clarase, Zymin, Trypsin u. Kombination dieser Enzyme als Backverbesserungsmittel. (Cereal Chem. **11.** 319—29. Mai 1934. Kansas City, Missouri.) Haevecker.

Nikolaus King, *Über die Struktur der Milchoberfläche.* II. *Kompressionserscheinungen an der Milchoberfläche.* (I. vgl. C. **1932.** I. 2250; vgl. auch C. **1933.** I. 522.) Vollmilch gibt bei langsamem Ausfließen längs einer Gefäßwand auf der Milchober-

fläche im Gefäß ein makroskop. sichtbares gefaltetes Häutchen, in dem eine Häufchenbldg. u. Klumpung des Fettes stattfindet. Die von der Entrahmungstemp. langsam auf Zimmertemp. abgekühlte Magermilch zeigt nach ähnlichem Fließen auf der Oberfläche mkr. im reflektierten Licht eine Streifung aus winzigen Fettflecken u. -linsen, die wahrscheinlich durch das zweidimensionale Zusammendrücken des mkr. unsichtbaren Fettfilms auf der Magermilchoberfläche zustande kommt. Die Oberfläche von unter 10° gekühlter Magermilch enthält nach dem Ausfließen bei Unters. im Vertikalilluminator viele winzige Fettflecken u. kleine dunkle Fettkügelchen, dagegen nur selten eine Streifung. Die genannten Erscheinungen bleiben aus, sobald die Pipettenspitze während des Fließens sich am Boden des Gefäßes befindet. (Milchwirtschaftl. Forschg. **16**. 289—95. 25/5. 1934. Talinn, Reval, Estland, Molkereiprodd.-Kontrollstat.) GD.

A. Tapernoux und **R. Vuillaume**, *Viscosität der Kuhmilch.* Für 14 n. Milchproben betrug bei 15° η = 0,0211—0,0264, im Mittel 0,0228, bei 11 Magermilchproben 0,0180 bis 0,0211, Mittel 0,0191. Weitere Angaben über Einw. von Milchsäurezusatz, Labwrkg. u. Temp. in Tabellen u. Kurven. (Lait **14**. 449—56. Mai 1934. Lyon, École Vétérinaire.) GROSZFELD.

Bion R. East, *Vitamin-D-Milch durch Zusatz von raffiniertem Dorschlebertrankonzentrat.* Beschreibung der Herst. von Vitamin-D-Milch durch Zusatz des akt. Elements aus Lebertran nach dem Verf. von ZUCKER. Das Konzentrat enthält den Vitamingeh. des Lebertrans etwa 1000-fach angereichert u. erteilt der Milch keinen fremdartigen Geschmack. (Milk Plant Monthly **23**. Nr. 4. 26—28. April 1934. National Oil Products Comp.) GROSZFELD.

W. Mohr, **R. Kramer**, **A. Burr** und **Osterburg**, *Die Einwirkung von Metallen und Metallkombinationen auf die Milch und von Vollmilch auf Metalle und Metallkombinationen.* Es werden die Korrosionswrkgg. von Milch an verschiedenen Metallen bei Tempp. zwischen 5 u. 85° untersucht. In allen Fällen unangegriffen bleiben *V 2 A*, Al (99 u. 99,5%ig.), Duralumin u. Anticorrodal. Fe, Cu, Zn u. Messing werden angegriffen, wobei die Milch Geschmacksveränderungen erleidet. Bei Kombinationen verschiedener Metalle machen sich galvan. Wrkgg. geltend. Bei 65° können Cr, verchromtes Cu, auch Sn u. gut verzinntes Cu oder Fe verwendet werden, aber nicht in Kombination mit Cu. Pantal wird anfänglich korrodiert, aber ohne Gewichtsverlust. Eloxalbehandeltes Al oder Pantal bleibt unverändert, kann aber noch nicht abschließend beurteilt werden. (Alluminio **3**. 80—82. März 1934.) R. K. MÜLLER.

Camponaro, *Über die Anwendungen des Aluminiums in der Milchindustrie.* Al bietet für die Milchindustrie bei genügender Reinheit (99% oder mehr) gegenüber Fe (auch mit Zn- oder Sn-Überzug) u. Cu den Vorteil der Korrosionsfestigkeit u. des Fehlens von Geschmacksbeeinflussung, im Vergleich mit Ni ist es billiger u. leichter zu verarbeiten. Für Transportgeräte ist das geringe spezif. Gewicht von Bedeutung. Als Wärmeisoliermittel kommt Al in Form dünner Blätter (Alfol) in Betracht. (Alluminio **3**. 75—79. März 1934.) R. K. MÜLLER.

Bonin, *Die Anwendung des Aluminiums in der Käseindustrie.* Hauptbedingungen für die Anwendung von Al in der Käseindustrie sind größte Reinheit des Metalls (mindestens 99,5% Al) u. sorgfältige Reinigung (mit 10%ig. Alkali + etwas Na_2SiO_3, Nachwaschen mit h. W.). Vf. beschreibt verschiedene Anwendungsmöglichkeiten u. zeigt Vorteile des Al gegenüber anderen Materialien (Holz, verzinntes u. emailliertes Fe) auf. (Alluminio **3**. 74—75. März 1934.) R. K. MÜLLER.

Hugo Kühl, *Die Veraschung in ihrer Bedeutung und Ausführung.* (Mühle **71**. 665—68. 14/6. 1934.) HAEVECKER.

A. Fornet, *Wie und bei welcher Temperatur bestimmt man den Aschegehalt der Mehle?* Vf. erläutert die für die verschiedenen Ofenkonstruktionen nötigen Tempp., die in Abhängigkeit von der Luftzuführung stehen. (Mühle **71**. 597—99. 31/5. 1934.) HAEVECKER.

Köster, *Wie und bei welcher Temperatur bestimmt man den Aschegehalt der Mehle?* Polemik zur Arbeit von FORNET (vgl. vorst. Ref.). (Mühle **71**. 663—66. 14/6. 1934. Duisburg, Institut für Mehlphysik.) HAEVECKER.

Eckardt, *Zur Methodik der Aschebestimmung.* Besprechung der bei der Aschebest. möglichen Fehlerquellen u. Vermeidung derselben. (Mühle **71**. 569—70. 24/5. 1934. Dippoldiswalde, Deutsche Müllerschule.) HAEVECKER.

Gerhard Müller und **Köster**, *Der Weg zur einheitlichen Veraschungsmethode.* Diskussion der eine Mehlveraschung beeinflussenden Faktoren. (Z. ges. Getreide-,

Mühlen- u. Bäckereiwes. **21.** 96—106. April 1934. Duisburg, Institut für Mehlphysik.) HAEVECKER.

—, *Probeentnahme und Entmischung von Veraschungsmustern.* Je höher ein Vermahlungsprod. gezogen ist, desto mehr neigt es zur Entmischung. (Mühle **71.** 667—68. 14/6. 1934.) HAEVECKER.

Albert Hiddema, *Schnellaschenbestimmungen und Farbmessen.* Für laufende Kontrollen ist das Leukometer statt der Veraschung genügend genau. (Mühle **71.** 669—70. 14/6. 1934.) HAEVECKER.

Walter Reiman, *Methoden zur Bestimmung der Viscosität von Mehl-Wassersuspensionen.* Um vergleichbare Werte in Mehl-W.-Suspensionen zu erhalten, ermittelte Vf. folgende Methode. Die 2 g Protein äquivalente Menge Mehl wird in 100 ccm W. verteilt. Zur Messung der Viscosität diente ein MAC MICHAEL-Viscosimeter. Eine Viscositätskurve wurde aufgestellt aus den Werten der Mehl-W.-Suspensionen ohne Zusatz u. nach dem Ansäuern mit 1, 3, 5 u. 7 ccm Milchsäure. Die Gestalt der Kurve läßt auf die Type u. den Ausmahlungsgrad des Mehles Schlüsse zu. Sollten einige Resultate nach einigen Tagen nicht reproduzierbar sein, so ist die Milchsäure verändert. (Cereal Chem. **11.** 299—312. Mai 1934. Cincinnati, Ohio, Kroger Food Foundation.) HAEVECKER.

Quick Landis, *Verwendung der Glaselektrode zur direkten Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in gärenden Teigen.* Beschreibung u. Abbildung einer Glaselektrode zur Messung geringer Potentialunterschiede in gärenden Teigen. (Cereal Chem. **11.** 313—18. Mai 1934. New York, The Fleischmann Laboratories.) HAEV.

P. Bruère, *Die colorimetrische Bestimmung des Mangans in Anwendung auf die Untersuchung von Mehlen und Broten.* Wegen des bedeutend höheren Mn-Geh. der Kleie mit 13, des Keimes mit 19 gegenüber Kernmehl mit 0,7 mg-% Mn ergänzt die colorimetr. Mn-Best. vorteilhaft die Werte für den Aschengeh. der Mehle u. erweist sich als unbedingt erforderlich bei eines Zusatzes von geringeren Mahlprodd. verdächtigem Brot. Weiterhin scheint die Methode geeignet zur Kontrolle der Ausmahlungsanteile in der Mühle u. zur Festlegung von Grenzzahlen u. Normen für Mehltypen. — Beschreibung des Bestimmungsverf. für Mn mit K-Persulfat u. Formeln zur Berechnung eines Kleiezusatzes nach der Mischungsregel. (Ann. Falsificat. Fraudes **27.** 150—57. März/April 1934. Inspection Générale des Subsistances de l'armée aux Invalides.) GROSZFELD.

J. Gangl und **F. Becker**, *Ein einfaches, direktes Verfahren für die Bestimmung des Wassergehaltes verschiedener Molkereiprodukte.* Verss. mit dem NORMANNschen App. lieferten 1—3% zu niedrige Ergebnisse. Beschrieben wird ein neues Verf., das bei sehr einfacher Anordnung in kurzer Zeit zuverlässige Werte liefert u. auch für Massenbestst. gut geeignet ist. Über Einzelheiten, App. usw. vgl. Original. Als Dest.-Mittel bewährten sich Xylol u. Brombenzol. (Milchwirtschaftl. Forschg. **16.** 325—33. 25/5. 1934. Wien, Bundesanst. f. Lebensmittelunters.) GROSZFELD.

Clemens Zäch, *Über die Methoden zum Nachweis des Erhitzungsgrades von Milch.* Beschreibung der ROTHENFUSSERschen Peroxydase-, der Katalase-, der SCHARDINGERschen Aldehydreduktaseprobe, des Diastasenachweises, der Lactalbumin- u. Aufrahmungsprobe u. der Rk. nach SCHERN-GORLI mit teilweise abgeänderten Arbeitsvorschriften, Tabellen u. schemat. Zeichnungen für den Geltungsbereich der Proben bei dauer-, moment- u. kurzzeiterhitzter Milch. Die Verff. liefern wertvolle Anhaltspunkte zur Beurteilung des Erhitzungsgrades von Milch, reichen jedoch zur sicheren Kontrolle nicht aus. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **25.** 87—100. 1934. Bern, Eidgen. Gesundheitsamt.) GROSZFELD.

S. Rothenfusser und **F. Widenbauer**, *Über Zusammensetzung und Refraktometrie des Bleiserums der Milch.* (Vgl. C. **1931.** II. 2946.) Das Brechungsvermögen des durch Zusatz von 5% Bleiessig zu Milch erhaltenen Bleiserums I kennzeichnet die Milch in einer für die Untersuchungspraxis auswertbaren Form. Das gleiche gilt von der D. des Pb-Serums. Vorteile gegenüber dem $CaCl_2$-Serum sind: Rasche Darst. ohne Erhitzung, verbesserte Genauigkeit, da stets völlig klar, bedeutend verlängerte Haltbarkeit, einfache u. sichere Gewinnungsmöglichkeit auch bei geronnener Milch, Gleichbleiben der Brechungszahl bei saurer Milch gegenüber Frischmilch, Verwendbarkeit zur Prüfung auf Erhitzung u. biochem. Eigg. Weiter nimmt es nicht wie das $CaCl_2$-Serum bei längerem Stehen auf dem Koagulum vor dem Ablesen wieder Teile der Fällung auf. Für die Beurteilung einer Milchwässerung aus der Brechungszahl des Bleiserums I gelten ähnliche Regeln wie für das $CaCl_2$-Serum, da sich die Brechungs-

zahlen beider Sera der Größe nach sehr ähnlich sind. (Milchwirtschaftl. Forschg. **16**. 388—414. 25/5. 1934. München, Deutsche Forschungsanst. f. Lebensmittelchem.) GD.

Emm. Pozzi-Escot, *Zu einer neuen Methode der direkten Zählung der Mikroben der Milch.* Bemerkungen zu BOGDANOFF (vgl. C. **1934**. I. 2055). Prioritätsansprüche u. a. auf Grund eigener Arbeiten aus dem Jahre 1922. Hinweis auf das ähnliche, zur Auswertung der Vaccinwrkg. gebräuchliche, WRIGHT-Verf., von dem der Vorschlag von BOGDANOFF eine Anwendungsform ist. (Lait **14**. 494—95. Mai 1934. Lima, Peru, Inst. des Hautes Études agronom.) GROSZFELD.

O. Acklin und **R. Vuillemin**, *Der Differential-Colinachweis mittels der Neutralrotreaktion in Beziehung zum Redoxpotential.* Systemat. wurden Coli, Coliforme, Typhus, Paratyphus A u. B in gewöhnlichem Nährагar, Traubenzuckernährагar u. Traubenzuckernährагaren, die bei p_H = 7,2 u. 5,8 gepuffert waren, geprüft. Durch gleichzeitige Prüfung der p_H-Werte wurde der Zusammenhang zwischen Eintritt der Rk. u. [$H^{\cdot}$] dabei geklärt. Es zeigte sich, daß die p_H-Werte wie bei Typhus wohl fallen können, die Neutralrotrk. aber nicht eintritt; dann sind die erforderlichen *r H*-Verhältnisse nicht erfüllt. Auch Paratyphus A u. B zeigen eine positive fluorescierende Rk. des Neutralrotes, die Rk. ist aber nur mit Coli in Traubenzuckernährагar wirklich typ., weil hier die Oxydations-, Red.- u. gleichzeitig auch die zur charakterist. Verfärbung des Neutralrotes erforderlichen p_H-Bedingungen erfüllt sind. Die Neutralrotrk. ist zum Differenzieren von Coli gegen Coliform u. Typhus von großer prakt. Bedeutung u. kann heute als Ausdruck bestimmter Oxydations-Red.-Zustände angesprochen werden. (Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **25**. 138—61. 1934. Zürich, Techn. Hochschule.) GROSZFELD.

J. Großfeld und **G. Walter**, *Beiträge zur Kenntnis des Phosphor-, Schwefel- und Alkaligehaltes der Hühnereier.* In Übereinstimmung mit Literaturangaben wurde der P_2O_5-Geh. von Eidotter (Trockensubstanz) im Mittel zu 1,42 (2,78), von Weißei zu 0,036 (0,28) % gefunden. Die Lecithin-P_2O_5 betrug im Mittel im Eidotter 1,01 (1,98) %. Zur Umrechnung auf Eigeh. aus Gesamt-P_2O_5 (Lecithin P_2O_5) gelten die Faktoren für Eidotter 70 (99), Trockeneigelb, wasserfrei, 36 (50), Einhalt 189 (277), Trockenei, wasserfrei, 50 (73), ferner gilt für den Quotienten Gesamt-P_2O_5/Lecithin-P_2O_5 bei Eidotter 1,41, Einhalt 1,47. Zur Best. der Gesamt-P_2O_5 u. Umwandlung des Lecithins in Phosphat bewährte sich Veraschung mit Mg-Acetat. Bei der Extraktion des Lecithins wurden mit A., Bzl.-A. (4 + 1), Isopropylalkohol, Propylalkohol u. CH_3OH prakt. gleiche Ausbeuten erhalten. Bestätigt wurde, daß Weißei frischer Hühnereier keine Mineralphosphorsäure enthält (vgl. EBLE, PFEIFFER u. BRETSCHNEIDER, C. **1933**. I. 2332). — Der S-Geh. von Eidotter u. Eiklar wurde aus dem S-Geh. der darin enthaltenen Proteinstoffe berechnet u. mit den durch Vers. erhaltenen nahezu übereinstimmend gefunden; im Mittel enthielten Weißei 0,212, Eidotter 0,222% S, in der Trockensubstanz 1,67 bzw. 0,436%. Durch einfache Veraschung, auch mit alkal. Zusätzen gehen bedeutende Anteile des vorhandenen S verloren, wie viele unrichtige Literaturangaben anzeigen. Brauchbare Ergebnisse liefert die KOH + KNO_3-Schmelze im Ag-Tiegel, für die eine einfache Arbeitsvorschrift ausgegeben wird. Bei der Ausfällung des S als $BaSO_4$ aus der mit HCl angesäuerten Schmelze können bei zu großem Säureüberschuß merkliche Lösungsverluste auftreten. — Der mittlere Geh. des Eidotters (Trockensubstanz) an K wurde zu 0,112 (0,220), des Weißei zu 0,153 (1,21)%, an Na zu 0,045 (0,088) bzw. 0,179 (1,41) % gefunden. Zur K-Best. bewährte sich das $HClO_4$-Verf. in der mit Ba behandelten Aschenlsg. Die Na-Best. wurde indirekt ausgeführt; zum Vergleich wurden weitere Mengen Substanz mit Mg-Acetat verascht, Phosphate mit $MgNH_4PO_4$ abgeschieden u. im Filtrat das Na als Uranylzinkacetat nach BARBER u. KOLTHOFF (vgl. C. **1928**. II. 589) ermittelt. (Z. Unters. Lebensmittel **67**. 510—29. Mai 1934. Berlin, Preuß. Landesanstalt für Lebensmittelchemie.) GD.

J.-A. Labat, *Charakterisierung von Nicotin durch die Reaktion von Roussin.* Sicheres Gelingen der Rk. von ROUSSIN ist gewährleistet, wenn man in einem Reagensglas 5 ccm einer äth. *Nicotin* (I) enthaltenden Lsg. mit 1 ccm 1%ig. äth. J-Lsg. versetzt u. das Glas zustopft. Nach einiger Zeit erst Trübung, dann, spontan oder nach Ankratzen, Ausscheidung kleiner brauner Krystalle von *Jodnicotin*, Empfindlichkeitsgrenze 1 : 1000. — Bei sehr geringen I-Mengen kann die Rk. auch auf einem Objektträger mit 1 Tropfen wss. oder äth. I-Lsg. ausgeführt werden, zu dem man 1 Tropfen Jodjodkaliumlsg. zufügt. Nach Ankratzen, evtl. Impfen, bilden sich die ROUSSINschen Krystalle. Die Rk. ist noch positiv bei 0,1%ig. I-Lsg. Bei geringerer Konz. verwendet man 2—3 Tropfen I-Lsg. — Zum Nachweis von I in 1 Zigarette maceriert

man den Tabak der Zigarette 1—2 Stdn. mit 50 ccm W., dem 10 Tropfen NaOH-Lsg. zugefügt werden, filtriert ab, dest. 10 ccm in ein Gefäß, das 1 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 enthält u. führt die Rk. mit dieser Lsg. aus. Bei geringem I-Geh. äthert man die alkalisierte Lsg. mit 2—3 ccm Ä. aus u. benutzt die konz. äth. I-Lsg. zur Rk. (Bull. Soc. Chim. biol. **15.** 1339—43. Nov. 1933.) Kobel.

I. Vlădescu und **I. Zaporojanu**, *Die Methoden zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs und ihre Anwendung auf Tabak.* Zur Feststellung der Eignung der in der Literatur angegebenen Methoden zur Best. des Gesamt-N für N-Beststt. im *Tabak* wurden die Verff. von Förster (I), Jodlbauer (II), Gunning-Atterberg (III), Burgevin, Wilfarth-Böttcher (IV), Wilfarth sowie Arnold an *Tabak* wie auch an reinen *Nicotin-* u. *Nitratlsgg.* nachgeprüft. Die nach den verschiedenen Verff. für Tabak-N erhaltenen Werte differieren um 1 bis 10%. Der höchste Wert für den Gesamt-N wurde nach dem Verf. I erhalten (Einw. von 15 ccm *Phenolschwefelsäure* + 3—5 g *Natriumhyposulfit* + 10 ccm H_2SO_4 + 1 Tropfen Hg. Darst. der Phenolschwefelsäure: 60 g Phenol + 1000 ccm H_2SO_4), alle anderen Verff. gaben zu niedrige N-Werte, da Nicotin u. Nitrat nicht oder nur teilweise reduziert wurden. *Nicotin* wurde vollständig reduziert nach den Verff. I, II, III, IV, *Nitrat* nur nach den Verff. I u. II. Als am besten geeignet für Tabak erwies sich bzgl. Präzision, Schnelligkeit u. Einfachheit das Verf. I; Verf. II ist unbequem u. langwierig; Verf. III ist nur auf nitratarme Tabake anwendbar. (Bul. cultivărei fermentărei Tutunului **22.** 376—95. Okt./Dez. 1933 [Orig.: rumän., Ausz. franz.].) Kobel.

Ingóflur Gisli Sigtryggson Espholin, Reykjavik, Island, *Konservieren eines in Island mit „Skyr" bezeichneten Milchprodukts.* Das Milchprod. wird in einer geeigneten Kühlanlage der Einw. eines so wirkungsvollen Kühlmittels ausgesetzt, daß im Verlauf von 10—60 Min. Eiskrystalle nicht allein in dem freien W. des Prod. entstehen, sondern auch in dem an die Trockenstoffe gebundenen W. Hiernach wird das Prod. bei einer diesen Zustand aufrecht erhaltenden Temp. aufbewahrt. Die Grenzwerte der Abkühlung liegen zwischen —12 u. —15°. — „Skyr" wird folgendermaßen gewonnen: Abgerahmte oder süße Milch wird auf 30—40° erwärmt bzw. nach erfolgter Pasteurisierung oder Sterilisierung auf diese Temp. abgekühlt. Die hierauf in möglichst wärmeisolierte Behälter gebrachte Milch wird alsdann bei dieser Temp. mit „Skyr"-Kulturen versetzt. Gute „Skyr"-Kulturen bestehen hauptsächlich aus drei Arten Milchsäurebakterien u. enthalten gewöhnlich außerdem noch verschiedene andere Arten von Mikroorganismen sowie einige wenige Arten Pilze. Außerdem gibt man vielfach, doch nicht stets, Lab dazu, das dann mit Sahne oder wenig Milch in der „Skyr"-Kultur vor ihrer Zugabe zu der w. Milch ausgerührt wird. Nach einiger Zeit ist die Milch unter Bldg. von Molken in „Skyr" übergegangen. Nach der Entfernung der Molken ist das Prod. speisefertig; es hat eine weiße oder weißliche Farbe u. ist von teig- oder kremeartiger Beschaffenheit. Aus 4—5 l abgerahmter Milch erhält man 1 l „Skyr". Der Geh. an Trockenprodd. beträgt 21,25% (15,75 Eiweißstoffe; 1,06 Fettstoffe; 3,44 andere feste Stoffe; 1,0 Asche). Außerdem sind vorhanden 0,09 freie Säuren (Eg.), 2,86 feste Säuren u. Milchsäure sowie 0,53 A. (**Dän. P. 48 742** vom 10/1. 1933, ausg. 14/5. 1934.) Drews.

XVII. Fette. Wachse. Wasch- u. Reinigungsmittel.

Henri Marcelet, *Untersuchung über den Ölfleck.* Aus Verss. mit zahlreichen Ölen, insbesondere auch von Fischen u. Seetieren (über Einzelheiten vgl. Original) wird geschlossen: Das Aufsteigen der Öle von Seetieren in Papierstreifen oder ihre Ausbreitung in horizontal liegenden Blättern sind umgekehrt proportional ihren Mol.-Geww.; je kleiner dieses ist, um so höher steigt das Öl, oder um so weiter breitet es sich aus. Aufsteigen u. Ausbreitung sind keine Funktion der Konst.; bei gleicher Steighöhe findet man Öle ganz verschiedener Zus. (Ggw. von KW-stoffen, JZ. u. Refraktion). Zwischen Viscosität u. Ausbreitung besteht kein Zusammenhang, Luftoxydation einiger der Öle hat deutlichen Einfluß auf das Aufsteigen. Pflanzenöle, obwohl analyt. verschieden, zeigten keine deutlichen Ausbreitungsunterschiede. Auch Mineralöle ergaben gleiche Beziehung zwischen Mol.-Gew. u. Steighöhe. Anders als bei Seetierölen folgte hier die Viscosität deutlich den Variationen des Mol.-Gew. — Die komplexen Systeme der Öle nähern sich im Verh. den Lsgg., deren Diffusion um so schneller verläuft, je kleiner das Mol. des gel. Körpers ist. Man kann so die Öle als Lsgg. der einfachen oder komplexen Glyceride in einem, dem am flüssigsten u. überwiegenderen von ihnen,

ansehen. Letzteres kann auch ein KW-stoff wie in gewissen Seetierölen sein. Die Ausbreitung eines Öles, vulgär der erzeugte Fettfleck, wird um so größer sein, je kleiner das Mol.-Gew. ist. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 916—31. April 1934.) GD.

M.-Th. François und **S. Droit**, *Über die Pyrolyse des Öles der indischen Pinie, Jatropha Curcas L.* (Vgl. C. **1933**. II. 3708.) Vff. haben das Öl der pyrogenen Zers. im mäßigen Vakuum u. CO_2-Strom unterworfen. Zus. u. Menge des Destillats hängen stark von der angewendeten Ölmenge u. der Zers.-Dauer ab; ein Vers. mit 150 g Öl lieferte 44%, ein anderer mit 400 g Öl dagegen 66% Kondensationsprodd. Als Zers.-Prodd. wurden festgestellt: 1. W., nicht kondensierbare KW-stoffe, CO_2, CO u. Acrolein; 2. im Destillat gesätt., ungesätt. u. wahrscheinlich auch cycl. KW-stoffe, aliphat. u. aromat. Säuren (Palmitin- u. Stearinsäure nachgewiesen), kleine Mengen von gegen k. wss. Lauge neutralen, aber durch sd. alkoh. Lauge verseifbaren Prodd. Man kann danach annehmen, daß zuerst die im Öl in kleiner Menge vorhandenen freien Fettsäuren dehydratisiert werden; Vergleichsverss. mit Öl- u. Linolsäure zeigten, daß die freien Fettsäuren bei viel tieferer Temp. W. abspalten als die Glyceride. Das gebildete W., die Acidität des Mediums u. die hohe Temp. bewirken eine mehr oder weniger weitgehende Hydrolyse der Glyceride zu Fettsäuren u. Glycerin, welch letzteres bei der hohen Temp. sofort zu Acrolein dehydratisiert wird. Die Fettsäuren verhalten sich je nach ihrer Natur verschieden. Die gesätt. Säuren dest. im wesentlichen unzers. Die ungesätt. Säuren zers. sich in verschiedener Weise: 1. durch Spaltung an der Doppelbindung u. Bldg. von Säuren u. KW-stoffen von niederem Mol.-Gew.; 2. durch Dehydratisierung zu Anhydriden, von denen ein geringer Teil unzers. dest. (verseifbare Prodd. im Destillat), während die Hauptmenge in CO_2, CO u. mehr oder weniger gesätt. u. polymerisierte KW-stoffe zerfällt. Diese werden sodann teilweise gecrackt. — Vff. haben auch die aus dem Öl gewonnenen Gesamtfettsäuren mit überschüssigem NaOH auf 250° erhitzt. Das Destillat war ein Gemisch von KW-stoffen, Kp. 80—160°, JZ. 108, u. enthielt keine Spur von O-Verbb. Daraus folgt wieder, daß das Öl keine Oxysäuren enthält. (Bull. Soc. chim. France [4] **53**. 1564—72. Dez. 1933.) LINDENBAUM.

Standard Oil Co., übert. von: **George L. Parkhurst**, Chicago, Ill., V. St. A., *Trockenreinigungsmittel.* Als solche werden für sich oder in Mischung mit *KW-stoffen* oder geeigneten *Chlor-KW-stoffen aliphat. gesätt. unsymmetr. polyhalogenierte KW-stoffe*, insbesondere die *unsymmetr. Chloräthane* verwendet. Durch entsprechende Auswahl dieser Polychloräthane können Mischungen mit KW-stoffen erzielt werden, die bis zur Verdampfung der letzten Anteile unentflammbar bleiben. Entsprechende Mittel setzen sich z. B. zusammen aus 60% *CCl_4* (I) u. 40% *1,1,1-Trichloräthan* (II) oder aus 40% II, 40% *1,1,2-Trichloräthan* (III) u. 20% *Petroleum-KW-stoffen* (IV) vom Kp. 73—120° oder aus 60% II, 25% *1,1,1,2-Tetrachloräthan* u. 15% IV vom Kp. 70—140° oder aus 50% I, 25% III u. 25% IV vom Kp. 76—105°. Zu gleichem Zwecke können ferner auch *1,1-Dichloräthan* sowie *unsymm. Polychlorpropane* gebraucht werden. (**A. P. 1 948 045** vom 31/5. 1932, ausg. 20/2. 1934.) R. HERBST.

John W. Chamberlin, Akron, O., V. St. A., *Trockenreinigung.* Nach dem Waschen des Textilgutes wird die aus nicht brennbaren *Chlor-KW-stoffen* bestehende Reinigungsfl. zur Regenerierung von oben nach unten durch eine spezif. leichtere, wss. alkal. Lsg., beispielsweise von KOH oder NaOH, dann eine unmittelbar darunter sich befindliche, durchlässige viscose Seifenschicht, wie von K- oder Na-Palmitat, -Stearat oder -Oleat, geführt u. nach dem Absitzen durch eine Filtermasse u. schließlich durch eine Entfärbungsmasse, wie akt. Kohle, Kieselsäure oder Tonerde, gegebenenfalls untermischt mit Stoffen, wie MgO, festem NaOH usw., geleitet. Die zur kontinuierlichen Durchführung dieser Arbeitsweise geeignete Apparatur wird an Hand von Zeichnungen beschrieben. (**A. P. 1 917 096** vom 24/10. 1932, ausg. 4/7. 1933.) R. HERBST.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunststoffe.

Jean Rolland, *Zur Kenntnis der Seifenlösungen bei der Entschlichtung.* Zur *Entschlichtung von Mischgeweben mit Acetatseide* nimmt man gewöhnlich 15—20 g Seife je Liter u. behandelt 1—2½ Stdn. bei 80°. Das p_H bringt man dabei mit NH_3 oder besser NaOH auf rund 9,5. Die Kontrolle des Bades geschieht mit Phenolphthalein (rot) u. Thymolphthalein (noch nicht blau), außerdem durch die Prüfung der Klarheit des Bades, das bei $p_H = 8,9$ noch milchig ist. An der Seifenlsg. bestimmt man außer

dem Fettgeh. die Reinigungskraft nach der Tropfenmethode von MEUNIER, das p_H, den Geh. an Na_2CO_3 u. den Glyceringeh., weil dieser die Abscheidung von Fettsäuren fördert. Das Seifenbad muß — meist nach zwei Durchgängen — aufgefrischt werden, weil es trübe u. zu niedrig im p_H wird; man bewirkt dies durch Alkalischmachen bis $p_H = 10$. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 851—53. April 1934.) FRIEDEMANN.

Gerhard Rammer, *Einiges über das Schlichten von Kunstseide in Baumwollbetrieben.* Ratschläge bezüglich Technik u. Maschinerie für das Schlichten im Strang oder in der Kette. (Appretur-Ztg. **26**. 51—53. 30/4. 1934.) FRIEDEMANN.

H. P. Stevens, *Forschungen über Textilappreturen.* Unterss. über die Imprägnierung von Garnen u. Geweben mit *Latex*. Der Latex dringt nur zwischen die Fasern, nicht in die Faser. Die Faseroberfläche wird nicht, wie bei Mercerisierung oder Xanthierung, verändert. Die störende Steifheit gummierter Gewebe läßt sich durch Einweichen in Seifenwasser verbessern, doch bleibt das Problem techn. noch zu lösen. Abschließend kurze Bemerkungen über Verwendung von vulkanisiertem, gefärbtem u. erschwertem Latex. (Rubber Chem. Technol. **7**. 330—41. April 1934.) FRIEDEMANN.

—, *Die Appretur von Mohairplüsch und seine Veredlung.* Einzelheiten über die Arbeitsweise. (Z. ges. Textilind. **37**. 281—82. 30/5. 1934.) SÜVERN.

W. T. Astbury, *Untersuchung der Molekularstruktur der Wolle und der tierischen Haare durch die Beugungsdiagramme der Röntgenstrahlen.* Zusammenfassender Vortrag. (Vgl. C. **1934**. I. 2059.) (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 186—97. April 1934. Leeds.) DZIENGEL.

J. Vallée, *Die Wäsche der Rohwolle im sauren Bade. Ihre Vorzüge — ihre Ausführung.* Durch die *Wollwäsche* werden entfernt: 1. Salze, 2. erdige Bestandteile, 3. Fette. — Die l. Salze, vornehmlich K_2CO_3, lohnen nicht die Gewinnung durch alkal. Behandlung; die mineral. Bestandteile, soweit sie nicht mechan. entfernt werden, lösen sich leichter in Säure; von den Fetten können die verseifbaren durch alkal. Behandlung gel. werden, während bei den unverseifbaren die Temp. u. die Überschreitung des F. das Ausschlaggebende sind. Alkal. Bäder durchdringen wohl leicht die Zellwand des Wollhaares, gestatten aber den Metallsalzen u. Farbpigmenten nicht den Austritt aus dem Zellinnern, während diese Prodd. mit Säure l. u. farblos gemacht werden u. herausdiffundieren können. Zur Durchführung der sauren Wäsche wird mit 2 g H_2SO_4/Liter bei 40° zwecks Lsg. der Salze u. Entfernung der erdigen Bestandteile gewaschen, dann ebenso in einem zweiten Bade zur völligen Reinigung von Erden. Dann wird in einem 3. u. 4. Bade bei 55—60° mit einem *sulfonierten Fettalkohol* — am besten *Laurylalkohol* — behandelt (0,5—2 g/Liter). Gespült wird mit 0,5 g/Liter sulfoniertem Alkohol u. Puffersalzen, die das p_H auf 5, also nahe dem isoelektr. Punkt der Wolle, bringen. Das Verf. ist leicht ausführbar u. dem Griff u. der Färbefähigkeit der Wolle dienlich. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 854—57. April 1934.) FRIEDE.

Walter M. Scott, *Die Chemie der Seide und die Seidenverarbeitung.* I. *Die Chemie der Rohseide.* II. *Das Erweichen der Seide.* I. An Hand der einschlägigen Literatur wird ein Bild der neueren Seidenchemie gegeben. Es wird besprochen: die chem. Beschaffenheit der Seidenraupen u. der Cocons, chem. Fragen bei der Abhaspelung der Cocons, das *Sericin, Sericin A* u. *B*, die *Farbsubstanz der gelben Cocons*, der isoelektr. Punkt des *Fibroins*, prakt. Folgerungen aus der Chemie des Fibroins, namentlich im Hinblick auf dessen Alkaliempfindlichkeit, Lösungsmm. für *Fibroin*, Einfluß des W.-Geh. auf die physikal. Eigg. der Seide, Feinbau des *Sericins* u. *Fibroins*. II. Erweichen der Rohseide nach verschiedenen Verff.; Behandlung mit einer Emulsion von 3% *Klauenöl* u. 2,25% *Olivenölseife* bei 80—100° F ($p_H = 9,25$). Stabiler, wirksamer u. durch geringeres p_H milder sind Emulsionen mit sulfonierten Ölen, z. B. mit *sulfoniertem Klauenöl* u. rohem Klauenöl, dessen p_H mit *Triäthanolamin* von 5 auf 7,5 gebracht ist. Neue Netz- u. Emulgiermittel, wie die *Nekale, Alkanole, Neopermine, Igepone, Gardinole* u. *Brillantavirole*. Vorzüge des maschinellen Aufweichens über das Kufeneinweichen: größere Gleichmäßigkeit, besseres Ausziehen der Bäder u. bessere Ölaufnahme. Verschiedene Maschinentypen. (Amer. Dyestuff Reporter **23**. 217—21. 253—54. 7/5. 1934.) FRIEDEMANN.

Jun Kubota, *Untersuchungen über einige physikalische Eigenschaften von Rohseide, besonders die Wirkung von Temperatur und Feuchtigkeit auf die Länge der Rohseidenfaser.* Mit dem selbstaufzeichnenden Hygrometer ausgeführte Messungen werden mitgeteilt. (Bull. Sericult. Silk-Ind. **6**. Nr. 3. 8—11. April 1934. Uyeda, Japan. [nach engl. Ausz. ref.].) SÜVERN.

Riichi Sato, Toshiaki Wada, Hajime Maki, Eiichi Kawata, Yoshiwo Nakazawa und **Masahisa Tobe**, *Desinfektionsversuche mit chemischen Mitteln, deren man sich für Desinfektionszwecke bei der Seidenzucht bedient.* 0,5—0,2%ige $HgCl_2$-Lsg., 5%ige $Ca(OCl)_2$-Milch, „Chlite"-, „Tetrite"-, „Tomorit"-, „Antiple"- u. „Chlatin"-lsg. (0,5—0,1%ig) u. 2%ige CH_2O-Lsg. eignen sich vorzüglich zur Desinfektion von Räumen u. Geräten bei der Seidenzucht. 3%ige H_2O_2-Lsg. wird ihres hohen Preises wegen nicht verwendet. Zur Desinfektion für die Sporen von Botrytis Bassiana (Kalksuchterreger) eignen sich besonders 0,5—0,1%ige Chlite-, Tetrite- u. Tomoritlsg., sowie 1%ige CH_2O-Lsg. (Bull. Sericult. Silk-Ind. **6**. Nr. 3. 2—3. April 1934. Uyeda, Japan. [nach dtsch. Ausz. ref.].) Süvern.

Hideo Kaneko und **Kenichi Yamamoto**, *Über einige kolloidale Eigenschaften von Seidenraupenpuppenöl.* I. (Vgl. C. **1934**. I. 2060.) Die Viscosität des Öles u. von Ölemulsionen wurde untersucht. Die Öllsg. wird beim Abkühlen bei bestimmter niedriger Temp. trübe, je nach der Konz. u. dem Lösungsm. Bei organ. Lösungsmm. mit annähernd gleicher Oberflächenspannung ist die Änderung der Spannung mit der Konz. fast dieselbe. (Bull. Sericult. Silk-Ind. **6**. Nr. 3. 4—5. April 1934. Uyeda, Japan. [nach engl. Ausz. ref.].) Süvern.

Alfred J. Stamm, *Einfluß anorganischer Salze auf die Quellung und Schrumpfung von Holz.* Die zusätzliche *Quellung* von in W. vorgequollenem *Holz* in gesätt. Salzlsgg. wird bestimmt. Die volumetr. Quellung von Holzschnitten (4 × 4 × 0,2 cm) nimmt zu mit steigender Löslichkeit der Salze, steigendem Salzvolumen in der Lsg., steigender Oberflächenspannung u. abnehmendem Dampfdruck der Salzlsgg. 18 verschiedene anorgan. Salze werden untersucht. Der Einfluß des p_H auf die Quellung macht sich erst im alkal. Gebiet von ca. $p_H = 8$ an geltend. Das Quellungsgleichgewicht wird langsamer erreicht, wenn trockenes Holz statt des in W. vorgequollenen in die gesätt. Salzlsgg. gelegt wird. Ferner wird *Schrumpfung* u. Feuchtigkeitsgeh. von trocknenden (115°) salzbehandelten Holzschnitten bei verschiedenen relativen Feuchtigkeiten gemessen. Die Schrumpfung der in Salzlsg. gequollenen, trocknenden Holzschnitte ist um so kleiner, je mehr Salz aufgenommen worden ist. Die tatsächlichen volumetr. Meßwerte stimmen gut mit den berechneten überein. (J. Amer. chem. Soc. **56**. 1195 bis 1204. Mai 1934. Madison, Wis., Forest Products Lab.) Dziengel.

Georges Vié, *Holzkonservierung durch Anstrich und Behandlung mit geschmolzenem Schwefel.* (Peintures-Pigments-Vernis **11**. 36—37. Februar 1934.) Scheifele.

A. Nowak, *Neue Erkenntnisse über Mast- und Schwellenimprägnierung.* Die Imprägnierung mit Teerölen ist der mit $ZnCl_2$ oder $HgCl_2$ (*Kyanisieren*) in Wirksamkeit u. Billigkeit überlegen, doch haftet den Teerölen schlechtes Eindringungsvermögen u. leichte Auswaschbarkeit der hauptsächlich wirksamen Phenole an. Besser als die phenolreichen Steinkohlenteeröle sind die paraffinreichen Prodd., „*Pacura*" genannt, weil sie keinen Auswaschverlust zeigen. Man verwendet sie vorteilhaft in Mischung mit *Kreosot*. Eine bessere Eindringungsfähigkeit als *Pacura* hat *Gasöl*, das allerdings leicht flüchtig ist. Man muß daher mit Pech oder einem dickfl. Mineralöl nachimprägnieren. (Mitt. staatl. techn. Versuchsamtes **22**. 64—68. 1933.) Friedemann.

H. Postl, *Fabrikationswasser in Papierstoff- und Papierfabriken.* Schädlichkeit von Kalk, Eisen u. Schmutz für die Papierherst. (Zbl. Papierind. **52**. 100—101. 1/5. 1934.) Friedemann.

George F. Kennedy, *Harz und Harzleim.* Eingehende Besprechung des gesamten Harzproblems unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur. Empfehlung des „*Bewoid-Verfahrens*". (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. **87**. Internat.-Number 64. 74—80. 1934.) Friedemann.

V. Hodivoianu, *Versuche zum Leimen des Papieres mit rumänischem Kolophonium.* Das rumän. *Kolophonium* aus *Picea excelsa L.* hat, trotz etwas abweichender Kennziffern, die gleichen Leimungseigg. wie das amerikan. Kolophonium. (Bul. Chim. pura apl. Soc. româna Ştiinţe **35**. 11—16. 1932 [Orig.: dtsch.].) Friedemann.

R. Bemmann, *Neue Methode der Papierbefeuchtung.* Empfehlung der Befeuchtungsmaschine der Orion-Maschinen- u. Apparatebau-Gesellschaft m. b. H., Düsseldorf. (Wld. Paper Trade Rev. **101**. 1468—72. 11/5. 1934.) Friedemann.

V. A. Belcher, *Zinksulfidpigmente in der heutigen Papierindustrie.* ZnS-Pigmente verbessern stark die Undurchsichtigkeit der Papiere u. gestatten daher geringere Quadratmetergewichte zu verwenden. Das *Zinc Sulphide Pigment-19* der New Jersey Zinc Company wird für Schreib-, Buch- u. Spezialpapiere empfohlen. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. **87**. Internat.-Number. 25—31. 1934.) Friedemann.

J. G. Grundy, *Die Lichtechtheit synthetischer Farbstoffe in Papier.* Bei Papier ist die Lichtechtheit weit mehr als bei Textilien von der Stoffmischung abhängig. So fand Vf., daß auf schliffhaltigen Papieren lichtechte Färbungen nie erzielt werden können; dies hängt nicht mit der Lichtechtheit zusammen, sondern mit schneller Zers. des Farbstoffs durch den Holzschliff. Geeignet für echte Färbungen sind Lumpenstoff, gebleichter Sulfit- u. Sulfatstoff, Esparto u. Mischungen daraus. Ungebleichter Sulfitstoff genügt im allgemeinen nur für dunkle Töne. Bas. Farbstoffe kommen als lichtecht nicht in Frage. Vf. führt eine große Anzahl von Farbstoffen nach der Lichtechtheit geordnet auf; unter den besten sind die *Chlorantinechtfarbstoffe* zu nennen. — Einzelheiten im Original. (Wld. Paper Trade Rev. **101**. 1240—42. 1280—85. 1399 bis 1402. 1442—46. 1934.) Friedemann.

H. Postl, *Schmirgelrohpapier.* Verschiedene erprobte Stoffmischungen unter Verwendung von *Jute, Werg, Sisalhanf* u. *Adansoniafaser.* (Zbl. Papierind. **52**. 99—100. 1/5. 1934.) Friedemann.

Fritz Hoyer, *Papiere mit Asphalt- und Gewebeüberzug.* Fabrikationsgang u. Prüfungsmethoden werden besprochen. (Teer u. Bitumen **32**. 176—78. 20/5. 1934.) Cons.

R. Trenschel, *Technische Neuerungen der Zellstoff-, Holzschliff- und Papierfabrikation im Jahre 1933.* Die zusammenfassende Besprechung der Neuerungen in der Zellstoff-, Holzschliff- u. Papierfabrikation betrifft Sulfit- u. Sulfatzellstoffabrikation, neuere Aufschlußverff., Zellstoffbleiche u. Gewinnung von Sulfitsprit. (Zellstoff u. Papier **14**. 148—52. April 1934. Darmstadt, Inst. f. Papierfabrikation, Techn. Hochschule.) Juza.

Otto Brune, *Zirkulation in Sulfitkochern.* Gefahren der neuzeitlichen, dichten Kocherfüllung, Abhängigkeit einer guten Laugenzirkulation von der richtigen Dampfzufuhr, Notwendigkeit gleichmäßiger Füllung mit Schnitzeln, Vorteile des liegenden Kochers. (Papierfabrikant **32**. 206—08. 6/5. 1934.) Friedemann.

E. A. Weber, *Die richtige Zusammensetzung einer Kocherlauge.* Vf. hält folgende Kochersäure für die beste: Gesamt-SO_2 6%, freie SO_2 4,75% u. gebundene SO_2 1,25%. Mit dieser Lauge will Vf. einen splitterarmen, hellen u. gut aufgeschlossenen Stoff bei niederer Temp. u. — wenn nötig — kurzer Kochzeit erzielen. (Pulp Paper Mag. Canada **35**. 307. Mai 1934.) Friedemann.

Katsumoto Atsuki und **Ikumi Kagawa**, *Studien über Celluloseäther.* I. *Über die Zusammensetzung von Benzylierungsgemisch für die Darstellung der Benzylcellulose.* Proben von *Cellulose* wurden in Natronlauge getaucht, gealtert, abgepreßt u. dann mit Benzylchlorid versetzt. Rk.-Temp. 100°. Nach einigen Stdn. ging das Rk.-Prod. in Lsg. Aufarbeitung durch Fällung mit A. Die Abhängigkeit des Rk.-Verlaufs vom NaOH-, W.- u. Benzylchloridgeh. in der Flotte wurde untersucht. Da gewöhnlich ein Teil des Rk.-Prod. unl. war, wurde die Löslichkeit durch Aufnehmen im Gemisch von 9 Bzl. + 1 A. bestimmt. Mit zunehmendem Preßgrad der Na-Cellulose, also mit abnehmender NaOH- (von 9,1 auf 3,9 Mol./1 C_6) u. W.- (von 30 auf 13 Mol.) Konz. nimmt der Benzylgeh. von 2,15 auf 2,0 Gruppen, der l. Anteil von 97,0 auf 88,3% u. die relative Viscosität von 3,39 auf 3,26 ab, die Eigg. werden also schlechter. Unterss. über die minimale Menge Benzylchlorid, mit der noch techn. brauchbare Prodd. erhalten werden können, ergaben, daß bei 1 Mol. C_6, 8,4 Mol. NaOH u. 28 Mol. W. schon 8,5 Mol. Benzylchlorid genügen, um 2,13 Benzylgruppen einzuführen, bei einer Löslichkeit von 96,1% u. ηspez. von 2,83. Ferner wurde die Abhängigkeit der Rk. vom W.-Geh. bei gleichbleibender NaOH-Konz. untersucht. Bei 1 Mol. C_6, 6 Mol. NaOH u. 11 Mol. Benzylchlorid wurden bei 14 Mol. W. 2,21 Benzylgruppen aufgenommen; Löslichkeit 98,4%, ηspez. 2,77. Bei 29 Mol. W. wurden 1,96 Benzylgruppen aufgenommen; Löslichkeit 78,9, ηspez. 3,40.

II. *Mechanismus der Benzylierung der Cellulose.* Die Benzylierung erfolgt micellarheterogen: Werden Proben verschieden lange benzyliert, so wächst die Menge des l. Anteils des Rk.-Prod. mit der Einw.-Zeit. Der Benzylierungsgrad (ca. 2,3), der C-Geh. u. die relative Viscosität der verschiedenen l. Anteile ist jedoch konstant, d. h. die Rk. dringt schichtartig in das Innere fort. — Die Rk.-Geschwindigkeit folgt einem S-förmigen Kurvenverlauf, der Rk.-Beginn zeigt eine Induktionsperiode. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **37**. 128—33 B. März 1934. Tokyo, Imperial Univ. [nach engl. Auszug ref.].) Dziengel.

M. Negishi, *Über die Strömungsgeschwindigkeit der Acetylcelluloselösung.* Handelsübliche acetonl. *Acetylcellulose* wurde nach der Methode von Sakurada u. Taniguchi (vgl. C. **1932**. II. 1550) fraktioniert, u. die Schubspannungsabhängigkeit der

Viscosität der Lsg. von jeder Fraktion wurde mit dem Überlauf-Viscosimeter von WO. OSTWALD u. AUERBACH gemessen. Die Meßergebnisse der Fraktion A_4 bei verschiedenen Konzz. zeigen für die $Q/R^3 - P\,R/2\,l$ Funktion übereinstimmend mit der WO. OSTWALDschen Theorie S-förmigen Kurvenverlauf. Die logarithmierten Kurven bestehen gewöhnlich aus 3 Geraden, die nach WO. OSTWALD dem Struktur-, Laminar- u. Turbulenzgebiet entsprechen. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **37**. 133—34 B. März 1934 [nach dtsch. Ausz. ref.].) DZIENGEL.

Maurice Gonfard, *Herstellung der Kunstseide. Benzylcellulose und ihre Eigenschaften.* (Forts. zu C. **1934**. I. 2849.) Das Verdunsten von Kolloiden u. die Bldg. von Films aus reiner Benzylcellulose u. das Quellen der Benzylcellulose auch in organ. Lösungsmm. ist besprochen. Weiter behandelt ist die Viscosität von Benzylcellulosekolloiden. (Rev. univ. Soies et Soies artific. **9**. 169—71. 249—53. 331—35. Mai 1934.) SÜVERN.

H. Tatu, *Das Naßspinnen von Celluloseacetat.* (Forts. zu C. **1934**. I. 2850.) Das färber. Verh. aus Primäracetat gesponnener Fäden ist besprochen, weiter das Spinnen von Secundäracetat in wss. Fällbädern. (Rev. univ. Soies et Soies artific. **9**. 173—75. 253—57. 335—43. Mai 1934.) SÜVERN.

—, *Zur Veredelung der Acetatseide.* Einzelheiten über Schlichten, Mattieren, Färben u. Abziehen. (Dtsch. Färber-Ztg. **70**. 256. 3/6. 1934.) SÜVERN.

Kotaro Tanemura und **Kotaro Nishimura**, *Adsorption von Emulsion durch Viscoseseide.* Die elektr. Ladung von in W. suspendiertem Olivenöl oder Ölsäure ist negativ. Auch mit Seife als Emulsionsmittel versetzte Suspension bleibt negativ, während Leonil L E (Höchst) mit oder ohne Zusatz organ. Säure positiv auflädt. Die Adsorption von Olivenöl oder Ölsäure aus solchen Suspensionen an *Viscoseseide* nimmt mit steigender $H^{\cdot}$-Konz. der Suspension zu. Von $p_H = 5$—3,5 steigt die Adsorption am stärksten an; bei $p_H = 3{,}5$ scheint das Maximum zu liegen. Positiv aufgeladene Ölteilchen werden stärker adsorbiert als negativ geladene. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **37**. 122—24 B. März 1934 Ishiyama, Shiga, Japan [nach engl. Ausz. ref.].) DZI.

Stefan-Poznanski, *Die Ursache milchiger Flecken auf Viscoseseide.* Als Ursachen werden angesehen: Herabsetzung der CS_2-Menge u. der Viscosität, Vermehrung der NaOH-Menge in der Viscose, Zusatz einer geringen Menge Na-Sulforicinat, Vermehrung der H_2SO_4-Menge u. Herabsetzung der $ZnSO_4$-Menge im Fällbad, niedrigerer Titer der Einzelfäden, Herabsetzung der Zahl der Einzelfäden. Durch Behandeln von Gebilden aus Viscose mit alkoh. KOH-Lsg. u. danach mit FEHLINGscher Lsg. oder mit der Lsg. von krystallisiertem $CuSO_4$ in Piperidin, die mit KCN-Lsg. versetzt ist, läßt sich die aus Viscosen verschiedener Reife entwickelte verschiedene Menge H_2S nachweisen. (Rev. univ. Soies et Soies artific. **9**. 179—83. 257—59. März 1934. Tomaszow, Polen.) SÜVERN.

P. M. Heertjes, **W. Coltof** und **H. I. Waterman**, *Die Bestimmung des spezifischen Gewichts. II. Der Einfluß des Färbens und der oberflächlichen Verseifung auf das spezifische Gewicht von Acetatseide.* Färben von *Acetatseide* mit Cellitechtrot B verstopft teilweise die Poren, dies erklärt die konstante Abnahme der mit He als Imbibitionsgas gefundenen D. um 0,01; mit Luft als Imbibitionsgas nimmt D. ebenfalls ab, was wahrscheinlich wenigstens teilweise durch Porenverstopfung verursacht ist, dies verursacht wahrscheinlich auch eine Abnahme der Adsorption; gleiches Verh. der H_2-Werte bei niedrigeren Tempp. Teilweise Verseifung, auch verbunden mit Färbung, ist auf die He-Werte ohne Einfluß (keine Porenverstopfung), dagegen weisen die Luft- u. H_2-Werte auf beträchtliche Abnahme der Adsorption infolge Veränderung der Außenschicht der Faser hin. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52** ([4] 14). 1001—06. 15/11. 1933. Delft, Techn. Univ.) KRÜGER.

Celanese Corp. of America, V. St. A., übert. von: **George Holland Ellis**, Spondon bei Derby, England, *Veredeln von Textilmaterial.* Zur Vermeidung von Knitterstellen oder ähnlichen Veränderungen bei den üblichen Veredelungsprozessen, wie beim Färben, Mattieren usw., wird das Textilmaterial, insbesondere solches aus *Acetatseide*, mit einem die Faser chem. nicht verändernden wss. Bad, wie einer *Seifen-* oder sonstigen geeigneten *Netzmittel*lsg. in ungefalteter Form vorgenetzt, worauf die üblichen Ausrüstungsbehandlungen ohne Eintritt obiger Beschädigungen mit gefaltetem Material durchführbar sind. (**A. P. 1 947 039** vom 14/2. 1930, ausg. 13/2. 1934. E. Prior. 13/8. 1929.) R. HERBST.

British Celanese Ltd., London, *Veredeln von Textilgut.* Textilerzeugnisse aus

Celluloseestern, Celluloseäthern oder auch aus *regenerierter Cellulose, Baumwolle, Leinen, Seide* oder *Wolle* werden mit *Estern aus höheren Fettsäuren u. niederen Alkoholen*, wie *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylstearat* oder *-palmitat*, oder *-oleat*, zweckmäßig in wss. Dispersion oder in Lsg. behandelt. So veredelte Ware zeigt eine bessere Tragfestigkeit u. ist bzgl. des Griffes günstig beeinflußt. Z. B. wird ein Taftgewebe aus *Celluloseacetat* mit einer 0,5—2%ig. Lsg. von Methylstearat in Bzl. oder einer Dispersion desselben in wss. Seifenlsg. von gleicher Konz. behandelt, so daß die Textilware 0,5—2% ihres Gewichtes vom Ester aufnimmt. Das getrocknete Gut zeigt eine um ca. 25% höhere Tragfestigkeit als unbehandelte Ware. (**E. P. 407 449** vom 7/11. 1932, ausg. 12/4. 1934. A. Prior. 7/11. 1931.) R. HERBST.

Harrison Rotherham, Melbourne, Victoria, Australien, *Verfahren und Vorrichtung zur Konservierung von Holz.* Das Holz wird zuerst in einem vorher evakuierten Kessel mit Dämpfen von Phenolen, wie Kresolen u. ihren Derivv., u. Cl-Derivv. des Bzl., wie p-Dichlorbenzol, oder ähnlichen Insekticiden in der Wärme imprägniert. Nach der Abkühlung wird der Kessel wieder evakuiert u. das Holz dann mit Aldehyddämpfen, wie Dämpfen des CH_2O, Furfurols oder anderer aromat. Aldehyde, zwecks Bldg. synthet. Harzes im Holze behandelt. Es ist die für das Verf. entsprechende Vorr. angegeben. (**Aust. P. 24 967/1930** vom 4/2. 1930, ausg. 26/2. 1931.) GRÄGER.

I. Himmelsbach, Deutschland, *Tiefkyanisierung von Holz* wird durch dauernde Erwärmung der Imprägnierungsfl. erreicht. Zur Erwärmung der Fl. wird h. Luft von der tiefsten Stelle des Imprägnierbehälters in die Fl. eingeführt. Der zur Imprägnierung verwendeten $HgCl_2$-Lsg. können noch andere Imprägniermittel, wie NaF, zugesetzt sein. (**F. P. 747 212** vom 8/12. 1932, ausg. 13/6. 1933.) GRÄGER.

Standard Oil Development Co., übert. von: **Peter J. Wiezevich**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Behandlung von Holz.* Zur Imprägnierung von Holz mit Montanwachs oder einem ähnlichen hoch schm. Wachs wird das Holz vorher mit einem Säure- oder sauer wirkenden Gas, wie HCl, Cl oder Br, welches mit Luft oder einem anderen indifferenten Gas verd. sein kann, unter Druck behandelt u. darauf in das geschmolzene Wachs eingetaucht. (**A. P. 1 892 658** vom 21/12. 1931, ausg. 27/12. 1932.) GRÄGER.

Sonti Kamesam, New Forest, Dehra Dun, Britisch-Indien, *Konservieren von Holz mit Kupfer- und Arsenverbindungen*, so daß sie nicht leicht ausgewaschen werden können. Es wird ein Mittel verwendet, welches hauptsächlich oder nur aus wasserlöslichen Cr-, Cu- u. As-Verbb. besteht. Zweckmäßig ist eine Zus. von 45—90% Cr, 8—40% Cu u. 8—50% As auf den Gesamtgeh. an Cr, Cu u. As berechnet. Als As-Verbb. können wasserlösliche Arsenate oder As_2O_5 verwendet werden. (**Ind. P. 19 859** vom 27/4. 1933, ausg. 26/8. 1933.) GRÄGER.

Richard Falck, Hann.-Münden, *Konservierung von Holz, Stroh u. dgl.* mit einer kolloidalen Lsg. von As_2S_3, welche durch Einleiten von H_2S in eine wss. Lsg. von As_2O_3 (1—2%ig) mit einem Zusatz von Zucker (1—5%ig) u. einer geringen Menge NH_3 hergestellt ist. (**E. P. 387 819** vom 13/1. 1932, ausg. 9/3. 1933.) GRÄGER.

Grasselli Chemical Co., Cleveland, O., V. St. A., *Konservierung von Holz, Pelzen u. dgl.* durch Anwendung eines nicht färbenden Thiazolderiv., welches eine salzbildende Gruppe enthält, oder dessen Salz, Ester, Äther oder Säureanhydrid in wss. oder öliger Lsg., in Suspension oder Emulsion oder als verd. Pulver. Als Thiazolderivv. kommen z. B. in Frage: Rhodamin, Pseudothiohydantoin, 2,4-Diketotetrahydro-, 2-Aminobenz-, 2-Oxybenz-, 2-Amino-α-naphtha-, 4-Methyl-2-aminobenz-, 6-Oxy-2-aminobenzthiazol. (**E. P. 407 691** vom 15/7. 1932, ausg. 19/4. 1934. A. Prior. 18/7. 1931.) GRÄGER.

Ralph H. Mc Kee, Jersey City, N. J., V. St. A., *Feuersichermachen von Holz und anderen Celluloseprodukten*, bestehend in einer Behandlung dieser Stoffe mit einer wss. Lsg. von Ammoniumphosphat $[(NH_4)_2HPO_4]$ (zweckmäßig 40 Gewichtsteile in 100 Gewichtsteile W.), welcher soviel NH_3 zugesetzt wird, daß die p_H etwa = 8,5 beträgt. (**A. P. 1 804 633** vom 9/1. 1928, ausg. 12/5. 1931.) GRÄGER.

John L. Cooney, Erie, Pa., V. St. A., *Zerkleinern von Holzschnitzeln für die Zellstoff- und Papierfabrikation.* Die Schnitzel werden nach dem Schneiden mit W. befeuchtet u. gleichzeitig durch das W. in einer Rinne in den Holländer zur Vorzerkleinerung geleitet. Das Durchfeuchten der Schnitzel hat den Zweck, daß die lästige u. feuergefährliche Staubentw. beim Mahlen vermieden wird. Eine Zeichnung. (**A. P. 1 942 855** vom 18/12. 1931, ausg. 9/1. 1934.) M. F. MÜLLER.

A. E. Stanley Mfg. Co., übert. von: **Aimwell Gordon Mac Intyre**, Decatur, Ill., V. St. A., *Kochen von Papierstoff* aus Holzschnitzel in Ggw. von *Stärke* oder Stärkeumwandlungsprodd. als kolloides Dispergiermittel. Das Kolloid dispergiert die Pech-

u. Ligninsubstanzen in dem Holz u. erleichtert die Entfernung derselben beim Kochen, (**A. P. 1 945 862** vom 7/8. 1930, ausg. 6/2. 1934.) M. F. MÜLLER.

David B. Davies, Shelton, Wash., V. St. A., *Bleichen von Zellstoff.* Der Stoff wird unmittelbar nach dem Verlassen des Kochers nach der mechan. Reinigung mit *Cl_2* vorgebleicht u. später in üblicher Weise mit *Ca-* oder *Na-Hypochloritlsg.* nachgebleicht. Zeichnung. (**A. P. 1 953 076** vom 8/9. 1931, ausg. 3/4. 1934.) M. F. MÜ.

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Carleton Ellis**, Montclair, N. J., V. St. A., *Herstellung von Harzleim für die Papierstoffverarbeitung* aus Erdöl, das frei von Harzen ist, durch Wärmebehandlung bei hohen Drucken. Das Harz wird durch Hochvakuumdest. von den Ölen befreit u. durch Extraktion werden die Asphaltstoffe entfernt. Das Harz wird in W. emulgiert als Leim verwandt. (**A. P. 1 948 442** vom 24/9. 1931, ausg. 20/2. 1934.) M. F. MÜLLER.

Shigenari Yano, Fujimachi, Fujigun, Japan, *Gewinnung von Harzleim* aus geleimtem Papier. Das Papier wird mit W.-Dampf bei 55—110° behandelt u. dabei werden Leim, Alaun u. andere zum Leimen benutzte Chemikalien größtenteils wiedergewonnen. Gleichzeitig werden die Eigg. des Papiers, wie Wasserbeständigkeit, Glanz, Beschreibbarkeit, verbessert. (**A. P. 1 949 000** vom 16/9. 1932, ausg. 27/2. 1934.) M. F. MÜLLER.

Belvit Iron Works, Belvit, V. St. A., *Herstellung von Papier auf Langsiebmaschinen*, deren Sieb durch ein wasserdurchlässiges Schutzband getragen wird u. bei dem ein Unterdruck auf die Stoffschicht von ihrer Aufbringstelle auf das Sieb an ausgeübt wird, dad. gek., daß 1. der Unterdruck auf der ganzen Arbeitslänge des Schutzbandes ununterbrochen beibehalten wird, — 2. der Unterdruck von dem Aufbringende der Schicht auf das Sieb ununterbrochen bis zum Ende der Arbeitslänge des Schutzbandes allmählich vergrößert wird, — 3. der Unterdruck unmittelbar unter einem mit Bezug auf die Länge der Wanderbahn der Schicht ganz kurzen Auflaufteich zur Wrkg. gelangt, während der größte Teil der Wanderstrecke ohne weitere Versorgung der Schicht mit Fl. bei ununterbrochener Aufrechterhaltung die Entwässerung des Papiers vornimmt. Zeichnung. (**D. R. P. 596 486** Kl. 55 d vom 22/10. 1929, ausg. 4/5. 1934.) M. F. MÜ.

Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind., übert. von: **Charles L. Gabriel**, Lawrence, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Papier*, das keine Feuchtigkeit durchläßt u. insbesondere zum Einwickeln u. Verpacken von Zigarren u. Zigaretten dient. Das Papier wird mit einer Lsg. imprägniert, die 10—30% *Cellulosenitrat* u. 70—90% eines Neutralesters aus *Phthalsäureanhydrid* (I) einerseits u. *Glycerin* (II) u. einem einwertigen Alkohol, z. B. *Butylalkohol* (III), oder *Glykol* (IV) oder IV u. einen einwertigen Alkohol, z. B. III, andererseits enthält. — 1 Mol II u. 2 Mole I werden 10—30 Min. bei 150 bis 200° erhitzt, worauf überschüssiger III zusammen mit 5—10 g H_2SO_4 zugesetzt u. verestert wird. Das Rk.-Prod. wird mit W. gewaschen u. durch Extraktion mit Solventnaphtha vom Dibutylphthalat als Nebenprod. befreit. Das erhaltene *Butylglycerylphthalat* stellt eine stark viscose Fl. dar. Weiterhin ist die Herst. des *Butylglykolphthalats* u. des *Phthalsäureglykolesters* beschrieben. (**A. PP. 1 946 203, 1 946 204, 1 946 205** vom 2/7. 1931, ausg. 6/2. 1934.) M. F. MÜLLER.

Seaman Paper Co., V. St. A., *Aufbringen eines Überzuges auf Papier.* Der Überzug wird aufgebracht, sobald das Papier gut verfilzt u. verdichtet die Trockenvorr. einer Papiermaschine verlassen hat. Das Überzugsmaterial wird vorher auf die richtige Dickfl. gebracht, was z. B. in der Weise erreicht wird, daß das Material gleichmäßig von einer Walze auf die andere übertragen wird, bis es derartig fein verteilt u. geglättet ist, daß ein glatter Überzug auf der Papierbahn erhalten wird, der auch bedruckt werden kann. Zeichnung. (**F. P. 760 515** vom 7/8. 1933, ausg. 24/2. 1934.) M. F. MÜ.

Seaman Paper Co., V. St. A., *Herstellung von mit einem Überzug versehenen Papier.* Der Überzug wird während der Herst. der Faserbahn, die sich in feuchtem Zustande befindet, ohne Unterbrechung des Verf. aufgebracht, worauf die mit dem Überzug versehene Faserbahn entwässert u. getrocknet wird. Das Papier eignet sich besonders zum Bedrucken. Zeichnung. (**F. P. 760 516** vom 7/8. 1933, ausg. 24/2. 1934.) M. F. MÜ.

Crown Willamette Paper Co., San Francisco, Calif., übert. von: **William R. Barber, Albert G. Natwick** und **Maurice W. Phelps**, Camas, Wash., V. St. A., *Fungicides und baktericides Imprägniermittel für Papier*, das insbesondere zum Einwickeln von Früchten benutzt wird, bestehend aus *Cu-o-phenylphenolat*, das zu etwa 1% u. mehr, auf die Fasermasse berechnet, angewandt wird. (**A. P. 1 947 451** vom 3/10. 1932, ausg. 20/2. 1934.) M. F. MÜLLER.

Crown Willamette Paper Co., San Francisco, Calif., übert. von: **William R. Barber, Albert G. Natwick** und **Maurice W. Phelps**, Camas, Wash., V. St. A., *Herstellung von Papier mit fungiciden und baktericiden Eigenschaften.* Dem Stoff wird im Holländer nach dem Zusatz von Leim an Stelle von $Al_2(SO_4)_3$ als Fällungsmittel $CuSO_4$ zugesetzt. Dabei bildet sich unl. Cu-Resinat, das sich auf der Faser niederschlägt. (**A. P. 1 947 452** vom 3/10. 1932, ausg. 20/2. 1934.) M. F. Müller.

Fergus A. Irvine, New Orleans, La., V. St. A., *Imprägnieren von Stoff für die Papier- und Pappenfabrikation* mit fungiciden u. baktericiden Mitteln. Die Zusatzstoffe, wie As_2O_3, *Fluoride, Borate* oder *Metallsalze* mit fungiciden u. baktericiden Eigg., werden in Pulverform zu einer Suspension des Fasermaterials zugegeben. Z. B. werden 100 Teile Fasermaterial mit 9900 Teilen W. verrührt u. dann wird 1 Teil As_2O_3 zugesetzt. (**A. P. 1 942 706** vom 12/5. 1932, ausg. 9/1. 1934.) M. F. Müller.

George James Manson, Hawkesbury, Ontario, Canada, *Herstellung von wasserdichtem Papier* unter Verwendung einer Wachsdispersion, die das Wachs in so feiner Verteilung enthält, daß ein Fällungsmittel für die Wachsteilchen nicht notwendig ist. Das wasserabstoßende Imprägniermittel besteht z. B. aus 22 (Teilen) *Paraffin*, 4 Na_2SiO_3, 2 $Al_2(SO_4)_3$, 1 *Leim* u. 60 W. (**A. P. 1 953 085** vom 14/3. 1927, ausg. 3/4. 1934.) M. F. Müller.

Richardson Co., Lockland, O., übert. von: **Harry C. Fisher**, Norwood, O., V. St. A., *Herstellung von wasserdichtem Papier* unter Verwendung von *Asphalt* oder *Pech.* — 10 Teile Asphalt u. 2 Teile Sulfitzellstoff werden nach Zusatz von 5% eines sulfonsauren Salzes gut durchmischt u. dann in einem Holländer bei 170° F gemahlen. Die M. wird in üblicher Weise zu Papier verarbeitet. (**A. P. 1 949 249** vom 23/10. 1928, ausg. 27/2. 1934.) M. F. Müller.

Richardson Co., Lockland, Ohio, übert. von: **Charles L. Keller**, Cincinnati, O., V. St. A., *Herstellung von wasserdichter Pappe* aus Abfallpapier. Z. B. werden 30 Teile Zeitungspapier mit W. befeuchtet u. in einem beheizten Mischgefäß mit 70 Teilen *Asphalt* gründlich vermischt. Nach Zusatz von W. wird die M. im Holländer gemahlen u. in üblicher Weise auf der Papiermaschine verarbeitet. (**A. P. 1 949 255** vom 2/7. 1928, ausg. 27/2. 1934.) M. F. Müller.

Glassine Paper Co., West Conshocken, Pa., übert. von: **Chester E. Beecher**, Norristown, Pa., V. St. A., *Mehrlagige Papierplatte.* Zur Herst. einer durchsichtigen, fett- u. wasserdichten mehrlagigen Platte werden 2 Lagen eines fettdichten Papiers durch Kalandrieren vereinigt, wobei gleichzeitig eine Zwischenfolie aus Wachs, Paraffin miteingewalzt wird. (**A. P. 1 936 375** vom 18/12. 1929, ausg. 21/11. 1933.) Schlitt.

Jessup & Moore Paper Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Joseph E. Plumstead**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von gekräuselter Cellulosefaser* von starker Saugfähigkeit für wasserabstoßende Mittel. Das Fasermaterial wird mit einer 10%ig. NaOH, der 5% NaCl u. 5% Na_2SO_4 in Pulverform zugesetzt sind, behandelt. Andere Kräuselmittel sind KOH, Na_2S, Na_2SO_3, Na_2CO_3, $NH_4 \cdot OH$, $Ca(OH)_2$ u. Seifen oder Seifenlaugen u. andere Zusatzmittel, wie NaCl oder Na_2SO_4, sind Na_3PO_4, $CaCl_2$ u. andere l. Salze. Als Gelatinierungsmittel u. Beschleuniger werden zugesetzt Cu-, Zn- u. Al-Salze, die mit Cellulose reaktionsfähig sind. Bei Verwendung von Na_2S wird eine 4—35%ig. Lsg. von Na_2S bei 0 bis 110° benutzt. Vor der Behandlung mit Na_2S wird das Fasermaterial neutralisiert. Das weiche u. wollähnliche Material hat eine starke Affinität zu gefällten wasserabstoßenden Mitteln, wie Harz, $Al(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ u. a. (**A. PP. 1 947 103** vom 22/8. 1931, **1 947 104** vom 9/9. 1932, **1 947 105** vom 19/8. 1931, ausg. 13/2. 1934.) M. F. Müller.

Jessup & Moore Paper Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Joseph E. Plumstead**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von gekräuseltem Zellstoff* mit starker Saugwrkg. von wollähnlicher Beschaffenheit unter Verwendung von schwacher Lauge oder seifenhaltigen Laugen. Vgl. vorst. Ref. Durch Zeichnungen sind die Vorr. u. die Verff. näher erläutert. (**A. PP. 1 947 106** vom 19/8. 1931, **1 947 107** vom 4/9. 1931, **1 947 108** vom 5/9. 1931, ausg. 13/2. 1934.) M. F. Müller.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: **William Whitehead**, Cumberland, Md., V. St. A., *Herstellung von Geweben.* Als Kette u. Schuß verwendet man Cellulosederivatfäden, die sich bei einer nachfolgenden Mattierung verschieden verhalten. Als Einschlag dient beispielsweise eine Seide, die aus einer Lsg. von Celluloseacetat (Acetylgeh. 54,5%) in 78% Aceton u. 22% W. gesponnen worden ist u. durch nachträgliches Dämpfen nicht matt wird, während als Kette eine aus Celluloseacetat gel. in 95% Aceton u. 5% W. gesponnene Kunstseide Anwendung findet, die sich

leicht mattieren läßt. Nach irgendeiner in der Wärme vorgenommenen Behandlung, z. B. Waschen, Färben o. dgl. erhält man einen Stoff, der auf der einen Seite glänzend, auf der anderen matt ist. (**A. P. 1 838 663** vom 1/5. 1928, ausg. 29/12. 1931. **Can. P. 314 909** vom 17/4. 1929, ausg. 1/9. 1931.) Salzmann.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., V. St. A., *Veredeln von Textilgut aus organischen Cellulosederivaten.* Vor den üblichen Veredelungsbehandlungen bzw. Ausrüstungsoperationen wird die *Kunstseide*ware aus *Celluloseestern* oder *Celluloseäthern* einige Zeit bei erhöhter Temp. mit nicht verseifend wirkenden wss. Bädern, wie *Seifenlsgg.* oder Lsgg. quellend wirkender Substanzen, vorbehandelt. Z. B. wird Kreppgewebe aus *acetonl. Celluloseacetat* 2 Stdn. lang mit einem wss. Bad mit 10 g Seife im Liter bei 80° behandelt. Durch diese Vorbehandlung ergibt das Textilgut bei dem folgenden *Mattieren, Färben* usw. gleichmäßige Effekte. (**A. P. 1 947 002** vom 28/8. 1930, ausg. 13/2. 1934.) R. Herbst.

British Celanese Ltd., London, *Erzeugnisse aus organischen Cellulosederivaten mit vermindertem Glanz.* Textile Gebilde, Folien, Filme werden aus *Celluloseestern* mit Ausnahme von Celluloseformiat, insbesondere aus *Celluloseacetat* mit einem Geh. von ca. 1—2% eines feinst verteilten wasserlöslichen anorgan. Salzes, wie Na_2SO_4, NaCl, $NaHCO_3$, hergestellt u. danach mit einem wss. Bade zwischen 25 u. 100° nachbehandelt, wobei durch Herauslösen der Salze den Mattierungseffekt bedingende Poren bzw. Hohlräume in der *Kunstseide*substanz gebildet werden. Die 2. Verf.-Stufe kann bei textilen Gebilden mit dem Färbe- oder einem sonstigen Ausrüstungsprozeß zusammenfallen. Z. B. wird wasserfreies Na_2SO_4 in einer 5%ig. Lsg. von Celluloseacetat in Aceton mittels einer Kugelmühle vermahlen, worauf die Mischung auf eine Celluloseacetatlsg. in Aceton mit einem Geh. von 25% Celluloseacetat u. ca. 0,25—0,5% Na_2SO_4 gestellt wird. Nach dem Filtrieren wird die Lsg. versponnen. Die aus den so gewonnenen Fäden hergestellten Garne u. Gewebe verlieren im wss. Färbebad ihren Glanz. (**E. P. 407 240** vom 20/7. 1933, ausg. 5/4. 1934. A. Prior. 20/7. 1932.) R. Herbst.

Sanite Corp., Burlington, übert. von: **Samuel A. Neidich**, Edgewater Park, N. Y., V. St. A., *Herstellung von spitz zulaufenden Celluloidhülsen.* Man stellt zuerst ein Rohrstück aus Cellulosederivv. von gleichem Durchmesser durch Wickeln auf einem Kern oder durch Spritzen her, erweicht das Rohr durch Wärmeeinw. oder Lösemittel u. zieht das so erweichte Rohr auf einen kon. auslaufenden Dorn von größerem Durchmesser. Gegebenenfalls wird das Umformen durch starre Außenformen unterstützt; man läßt die Celluloidhülse auf dem Dorn erstarren. (**A. P. 1 884 131** vom 18/1. 1929, ausg. 25/10. 1932.) Schlitt.

Fritz Vahldiek und **Heinrich Wobornik**, Wien, *Färben von Celluloid- oder Cellongegenständen.* Die Farben werden in Lösungsmm. gel., die Celluloid oder Cellon zu lösen vermögen. Durch die Verdunstungsgeschwindigkeit der Lösungsmm.-Gemische wird die Eindringtiefe der Farben bestimmt. (**Tschechosl. P. 46 916** vom 10/6. 1931, ausg. 10/3. 1934.) Hloch.

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **George L. Schwartz**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Zellstoffmaterialien* aus künstlich gekräuselter Cellulosefaser, der entweder *Stärke* u. gegebenenfalls auch *Glucose, Dextrin* oder *Casein* oder *Kautschuklatex* beigemischt sind. Die gekräuselte Faser wird durch Behandlung von Zellstoff mit 8—35%ig. NaOH, KOH oder LiOH erhalten. — Z. B. wird Zellstoffbrei, enthaltend 130 g gekräuselten Zellstoff u. 57 kg W., mit 40—90 g Stärke benutzt. Bei Verwendung von *Latex* soll das Endprod. 10—50%, insbesondere 20% Kautschuk enthalten. Das Prod. dient insbesondere als *Lederersatz, Überzugsmittel* u. *Fußbodenbelag.* (**A. PP. 1 945 537** u. **1 945 538** vom 31/5. 1930, ausg. 6/2. 1934.) M. F. Mü.

Euböolithwerk A.-G. Olten, Olten, Schweiz, *Fugenloser Isolier- und Unterlagsboden für Linoleum u. dgl.*, dad. gek., daß er an Stelle der im Hauptpatent genannten Korkstoffe Naturkork enthält. (**Schwz. P. 166 654** vom 5/11. 1932, ausg. 16/3. 1934. **Zus. zu Schwz. P. 161 505; C. 1934. I. 317.**) Seiz.

Grünzweig & Hartmann G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Korkschrot.* Verf. zur schnellen Abkühlung von h. expandiertem Korkschrot, besonders von dem im Drehofen hergestellten, dad. gek., daß es mit Luft bei einer derartigen relativen Geschwindigkeit in Berührung gebracht wird, daß die durch Konvektion abgeführte Wärme die durch die Rk. des O mit dem Kork oder dessen bei der Expandierung entstandenen Nebenprodd. sich bildende Wärme übersteigt. Dieser Luftstrom ist zweckmäßig so stark bzw. mit solcher Geschwindigkeit anzuwenden, daß

er gleichzeitig zur Sichtung des Korkschrots dient u. daß er die einzelnen Korkteilchen allseitig berührt. (**F. P. 736 032** vom 27/4. 1932, ausg. 18/11. 1932.) Gräger.

Bruce Bedford, Trenton, N. J., V. St. A., *Herstellen von Formartikeln aus einem luft- und feuchtigkeitsdichten Hartgummi und einem porösen Korkkern.* Man umkleidet eine Korkplatte mit einer unvulkanisierten Hartgummimischung, bringt das Ganze in eine mehrteilige Form u. übt einen genügenden Preßdruck auf den Kork aus, wobei gleichzeitig die Luft entweicht. Durch anschließende Wärmeeinw. wird der Gummi zunächst plast. u. der Kork expandiert, danach wird die Hartgummiumkleidung vulkanisiert, wodurch sie beim Abkühlen um den expandierten Korkkern erhärtet. (**A. P. 1 952 528** vom 27/2. 1930, ausg. 27/3. 1934.) Schlitt.

Bruce Bedford, Trenton, N. J., V. St. A., *Formartikel.* Es werden verschiedene nach A. P. 1952528; vorst. Ref. hergestellte Gegenstände aus Hartgummi u. einem Korkkern, der in seinem Innern luftleere Zwischenräume hat, aufgeführt, u. zwar Deckel für Eisschränke, Türrahmenisolierung. (**A. P. 1 952 529** vom 27/2. 1930, ausg. 27/3. 1934.) Schlitt.

Behr-Manning Corp., Troy, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Dichtungsscheiben.* Man stellt aus einem wss. Brei von zerkleinertem Kork u. Fasern, z. B. Jute-, Hanf-, Sisal-, Baumwollfasern usw. auf der Papiermaschine eine papierähnliche Bahn her, tränkt die Bahn mit einer Klebstofflsg., z. B. mit tier. Leim, dem Glycerin oder sulfoniertes Ricinusöl als Weichmachungsmittel zugesetzt sein können u. behandelt die Bahn mit einem Gerbmittel, z. B. mit einer Lsg. von CH_2O. Z. B. erhält man aus 30% Kork u. 70% Fasern feste Bahnen, aus 70% Kork u. 30% Fasern elast. Bahnen. (**E. P. 399 812** vom 9/4. 1932, ausg. 9/11. 1933.) Sarre.

North American Chemical Co., Boston, Mass., übert. von: **Andrew Thoma**, Cambridge, Mass., V. St. A., *Füllmasse für Schuhe*, bestehend aus einer Mischung aus grobem Kork u. Leim, Gelatine, Stärke, Dextrin, Schellack oder einem anderen Harz. (**A. P. 1 900 316** vom 6/1. 1928, ausg. 7/3. 1933.) Seiz.

United Shoe Machinery Co. of Canada, Montreal, Canada, übert. von: **Robert H. Silvester** und **William H. Bancroft**, Leicester, England, *Schuhkappensteife*, bestehend aus mit thermoplast. M. imprägnierten Gewebelagen, die untereinander mit Kautschuk verklebt sind. (**Can. P. 316 166** vom 19/3. 1927, ausg. 13/10. 1931.) Seiz.

N. V. Handel Maatschappij V./H. Porm & Cie., Niederlande, *Herstellung von Kappensteifen.* Gewebestreifen werden zunächst mit einer Cellulose-, Leim- oder Harzlsg. imprägniert, getrocknet ,dann perforiert u. in die gewünschte Form gebracht. Vor dem Einbringen in das Schuhwerk werden die ausgeschnittenen Streifen kurz in eine Acetonlsg. eingetaucht. (**F. P. 762 038** vom 10/10. 1933, ausg. 3/4. 1934.) Seiz.

Eberhard Oswald Müller, Neuerungen in der Pappenfabrikation. Mit bes. Berücksichtig. d. Feinpappen-Herstellg. Biberach: Güntter-Staib 1934. (VIII, 70 S.) 8°. = Lehr- u. Handbuch d. Pappenfabrikation. Erg.-Bd. Lw. M. 3.60.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

André Duparque, *Die Natur der wesentlichen pflanzlichen Substanzen der Kohlen, wie sie sich uns durch das mikroskopische Studium im reflektierten Licht darstellt.* Einteilung der Steinkohlen auf Grund der petrograph. Prüfung in drei Gruppen, die sich auch durch den Geh. an flüchtigen Bestandteilen unterscheiden; I: > 26%, II: zwischen 26 u. 18%, III: < 18%. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 279—85. Apr. 1934. Lille, Univ.) Schuster.

J. E. Ashmore und **R. V. Wheeler**, *Studien über die Zusammensetzung von Kohle. Die thermische Zersetzung von Ligniten.* (Vgl. C. **1934**. I. 1421.) Die Zers.-Punkte dreier Lignite, bestimmt durch langsame Entgasung im Vakuum (Methode Holroyd-Wheeler), lagen um so niedriger, je geringer der C-Geh. der Proben war. Zusammenstellung der Vers.-Ergebnisse. (J. chem. Soc. London **1934**. 474—80. April. Sheffield, Safety in Mines Research Laboratories.) Schuster.

K. Drees und **G. Kowalski**, *Glanz- und Mattkohlen oberschlesischer Flöze.* I. Aus 8 Kohlen der Hohenzollerngrube wurden von Hand aus die Glanz- u. Mattkohlenbestandteile herausgetrennt u. mit diesen folgende Beststs. ausgeführt: Blähvermögen, Backfähigkeit, Erweichungskurven, Permanganatzahl (neue Methode; ursprüngliche, vorerhitzte u. oxydierte Kohlenproben; Verh. des Bitumens; Einfluß der Korngröße), Entgasungsverlauf (Urteerausbeute, Ursachen der Teerbldg. auf Grund des Verh. der

durch Extraktion abgeschiedenen Kohlenbestandteile, Phenolgeh. des Urteers, Einfluß von Bariumoxyd- u. Borsäurezusatz auf die Schwelerzeugnisse, Schwelwasser u. -gas). Krit. Besprechung der Ergebnisse in Beziehung zum betriebsmäßigen Verh. der Kohlen. (Brennstoff-Chem. **15**. 221—29. 15/6. 1934. Odertalkokerei, Schaffgotschsche Werke.) SCHUSTER.

R. Wigginton, *Die Verbrennung des Kohlenstoffs; die Verbindung: fester Kohlenstoff und Sauerstoff.* Aus Literaturdaten wie aus eigenen Verbrennungsverss. (vgl. auch C. **1933**. I. 4075) wird die Ansicht entwickelt, daß bei der Verbrennung sich primär eine feste Verb. Kohlenstoff-Sauerstoff bildet, deren Bildungs- u. Zerfallsgeschwindigkeit die Verbrennungsgeschwindigkeit regeln. Besonders wird auf den Unterschied in der Reaktionsweise von Graphit u. Diamant hingewiesen. (Chaleur et Ind. **15**. 123—29. März 1934.) J. SCHMIDT.

P. Rosin und **H.-G. Kayser**, *Dynamische Gesetze der Verbrennung.* Es werden die dynam. Reaktionsgesetze für die Verbrennung eingehend erörtert u. zwar das Verh. eines Einzelstückes, das in Lösungsverss. von Kochsalzformstücken in H_2O, die der Verbrennung analog sind, untersucht wurde; weiter das Verh. von Haufen gekörnten Materials, die aerodynam. Verhältnisse auf dem Rost mit der Anwendung der dynam. Beziehungen auf die Feuerung auf dem Rost. In gleicher Weise werden dann auch diese Verhältnisse für die Feuerung mit staubförmigen Brennstoffen behandelt (vgl. auch C. **1931**. II. 1086). (Chaleur et Ind. **15**. 109—22. März 1934.) J. SCHMIDT.

J. W. Cobb, *Reaktionsfähigkeit pulverförmiger Brennstoffe.* Es wird eine Übersicht über die Best. der Reaktionsfähigkeit bei hohen Tempp. (900°) mit CO_2 oder H_2O-Dampf, bei tiefen Tempp. bis 600° mit O_2 u. bei sehr hohen Tempp. (1200—1400°) gegeben, wie sie vom Vf. entwickelt wurden. Für die Reaktionsfähigkeit ist nicht allein die Verkokungstemp. maßgebend, sondern die Oberflächengestaltung kann einen zweiten sehr bedeutenden Einfluß ausüben. Enthält die Oberfläche viele ungesätt. Randatome, so liegt die Rk.-Fähigkeit hoch. Dies ist der Fall, wenn bei der Verkokung kein Erweichen der Kohle erfolgt war. Durch das Erweichen wird die Möglichkeit einer weitgehenden Absättigung gegeben. Zu beachten ist ferner, daß die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen bei zu geringen Umsätzen durch eine andersartige Rk.-Fähigkeit der Oberfläche beeinflußt werden. Es zeigte sich, daß die bei der Verkokung sich bildende Oberflächenhaut durch Zers. von KW-stoffen hervorgerufen wird. Behandelt man einen Koks nachträglich mit Gasen (CO, H_2, CH_4, C_2H_4) bei hohen Tempp., so wird die Aktivität herabgesetzt. Bei CO u. H_2 verschwindet der Effekt wieder beim Vergasen des Kokses mit CO_2. Stärker ist der Einfluß des CH_4, der jedoch mit sinkender Behandlungstemp. von 900—600° geringer wird. Auch hier tritt eine Wiederaktivierung bei nachfolgender Behandlung mit CO_2 ein. Der durch Methanzers. abgeschiedene Kohlenstoff ist durch die ganze M. homogen verteilt. Anders bei der C_2H_4-Zers; hier wird offenbar infolge Adsorption an der Oberfläche ein harter festhaftender u. glänzender Koks abgeschieden, der eine außerordentlich niedrige Rk.-Fähigkeit besitzt. Bei nachfolgender Behandlung mit CO_2 erfolgt auch nach 52 Stdn. noch keine Reaktivierung. Der aus C_2H_4 abgeschiedene C gibt dem Koks das graue Aussehen u. wird vielfach irrtümlich für aus CH_4 gebildeten C angesehen. Die bei verkoktem Anthrazit trotz des fehlenden Erweichens beobachtete geringe Aktivität wird einer bereits bei der Anthrazitbildung vor sich gegangenen Behandlung bei erhöhter Temp. zugeschrieben. (Chaleur et Ind. **15**. 377—86. März 1934. Leeds, Univ.) J. SCHMIDT.

G. Ribaud und **D. Séférian**, *Über die Erforschung der Flammen bei sehr hohen Temperaturen.* Die Flammen von Wasserstoffatomen u. Acetylensauerstoff werden spektroskop. untersucht. Für die Wasserstoffatome-Luft-Flammen wird die Flammentemp. zu 3725° berechnet. Diese Berechnung ist jedoch nur angenähert, da angenommen werden mußte, daß nur H-Atome vorhanden seien; auch konnte weder der Geh. an N_2 noch die Dissoziation des O_2, die bei 3725° sehr groß ist, in Rechnung gesetzt werden. Für die Flamme von C_2H_2-O_2 ergab sich die Zus. im heißesten Teile $CO = 60{,}2\%$, $H_2 = 20{,}5\%$, $H = 19{,}3\%$. Hieraus errechnet sich unter Berücksichtigung der H_2-Dissoziation 2950°, während in befriedigender Übereinstimmung damit 3100° experimentell gefunden wurde. Ohne Berücksichtigung der H_2-Dissoziation wird der abweichende Wert 4030° berechnet. (Chaleur et Ind. **15**. 130—45. März 1934. Paris, Sorbonne u. Inst. de Soudure Autogéne.) J. SCHMIDT.

P. Rosin, **E. Rammler** und **H.-G. Kayser**, *Über Dampfdruckisothermen und Porositätskennlinien von Kohlen.* Es wird eine allgemeine Gleichung der Dampfdruckisotherme quellbarer Gele aufgestellt u. an Hand von Versuchsresultaten als richtig erwiesen.

Die logarithm. Auswertung einer Dampfdruckisotherme ergibt eine Gerade, die theoret. durch 2, prakt. durch 3 Vers.-Resultate bestimmbar ist. Die gefundene Exponentialfunktion der Dampfdruckisotherme gilt für W.-Abgabe u. W.-Aufnahme aller quellbaren Gele, für verschiedene Tempp. u. verschiedene Trocknungsverff. Die Übereinstimmung des Gesetzes der Dampfdruckisothermen der Kohle u. typ. Gele wie der Gelatine gibt eine weitere Stütze für die Kolloidtheorie der Kohle. Durch Vereinigung der Gleichung der Dampfdruckisothermen mit der THOMSONschen Formel über die Beziehung zwischen Dampfdruck u. Capillarabmessung wird eine Gleichung von Porositätskennlinien entwickelt; die graph. Darst. dieser Linien gestattet abzulesen, welcher Anteil des gesamten Kohlen-W. in Poren mit Abmessungen gleich oder größer als der zugeordnete Wert des Porenhalbmessers enthalten ist. Stellt man diese Zusammenhänge in der Weise dar, daß der Anteil des Porenraumes über dem Porenhalbmesser aufgetragen wird, so erhält man ein Bild von der Verteilung des Porenraumes auf die einzelnen Porengrößen, also Verteilungskurven der Porosität. Kurven dieser Arten werden vorgelegt u. diskutiert. (Braunkohle **33**. 289—94. 305—14. 12/5. 1934. Berlin u. Dresden.) BENTHIN.

W. Gluud, *Der Fortschritt auf dem Gebiet der Kohlentechnik (Steinkohle).* Übersicht über Aufbereitung, Verarbeitung u. Veredelung der Kohle. (Chemiker-Ztg. **58**. 233—35. 21/3. 1934. Dortmund.) SCHUSTER.

P. Damm, *Die Chemie in der Gas- und Kokereiindustrie.* Entgasungsverlauf bei der trockenen Dest. von Steinkohlen. Primäre u. sekundäre Zers.-Vorgänge. Bildsamkeitskurven. Schmelzvermögen. Schema der Koksbldg. Weg der Gase in der Kokskammer. Schemat. Darst. der einzelnen besprochenen Vorgänge. (Gas- u. Wasserfach **77**. 209—12. 231—35. 14/4. 1934. Hindenburg O/S.) SCHUSTER.

Ch. Berthelot, *Gegenwärtige Entwicklungsrichtungen der Industrie der Tieftemperaturverkokung von Kohle.* Die jüngsten Erkenntnisse über die Vorgänge bei der Erhitzung der Kohle führten u. a. zur Erzeugung von grobstückigem, festem, reaktionsfähigem, gleichförmigem Halbkoks. Besprechung der wissenschaftlichen Grundlagen dieser Umwandlung u. der neuen Ofenbauarten zur techn. Herst. des Halbkokses. Nebenerzeugnisse. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 343—56. Apr. 1934.) SCHUSTER.

G. A. Dummett und **G. J. Greenfield**, *Veränderung der Ladedichte von Kohle und ihr Einfluß auf den Koksofenbetrieb.* Unters. des Einflusses der Korngröße u. des Feuchtigkeitsgeh. auf die Ladedichte. Anwendung der Ergebnisse auf die Ofenbeheizung. (Gas Wld. **100**. Nr. 2592. Cooking Sect. 8—14. Colliery Guard. J. Coal Iron Trades **148**. 674—77. 722—24. 20/4. 1934.) SCHUSTER.

H. E. Blayden und **H. L. Riley**, *Einige Bemerkungen über den Einfluß der Verkokungsbedingungen auf gewisse Kokseigenschaften.* In Bienenkorböfen u. modernen Koksöfen wurden aus der gleichen Kohlenmischung Kokse hergestellt. Siebanalysen, Shatter-Tests, Immediatanalysen u. Verbrennlichkeit beider Kokse. Veränderung der Kokseigg. mit der Lage in der Kammer. (Gas Wld. **100**. Nr. 2600. Coking Sect. 9—11. 2/6. 1934.) SCHUSTER.

A. C. Fieldner, **J. D. Davis**, **R. Thiessen**, **E. B. Kester**, **W. A. Selvig**, **D. A. Reynolds**, **F. W. Jung** und **G. C. Sprunk**, *Die Verkokungseigenschaften und Zusammensetzung der Nr. 2 Gaskohle aus der Point Lick Nr. 4 Mine von Kanawha County, W. Va.* Die Unterss. wurden nach der von der UNITED STATES BUREAU OF MINES ausgearbeiteten Methode bei 500, 600, 700, 800, 900, 1000 u. 1100° ausgeführt u. Menge u. Beschaffenheit der Verkokungsprodd. bestimmt. Aus den Zusammenstellungen ist zu entnehmen, daß der Aschengeh. in den verschiedensten Teilen der Minen derselbe ist, nur geringe Schwankungen im W.-Geh. u. der Zus. der Asche wurden festgestellt. Auch die petrograph. Zus. der Mine ist durchweg dieselbe, die Kohle selbst hat anthracit. Charakter. Die Kohle gibt beim Verschwelen viel Gas u. flüchtige Bestandteile u. der bei 700° erhaltene Koks ist härter als der bei 600° gewonnene, was im Gegensatz steht zu vielen anderen Kohlen. Bei 600° werden weniger Bzl. u. Leichtöle erhalten als bei 500°, der Benzolgeh. im Leichtöl steigt an in dem Maße, wie die Verkokungstemp. ansteigt. (U. S. Dep. Commerce. Bur. Mines. Techn. Paper **548**. 52 Seiten 1933.) K. O. MÜ.

Karl Bunte und **Hans Löhr**, *Das Erweichungsverhalten von Kohlen und Kohlenmischungen und sein Einfluß auf die Kokseigenschaften, insbesondere auf die Koksfestigkeit.* Beschreibung der Vers.-Apparatur zur Best. der plast. Zone nach dem Prinzip von FOXWELL. Arbeitsweise. Abhängigkeit der Bildsamkeitskurven von der Anheizgeschwindigkeit, der Kohlenalterung u. der Kohlengleichmäßigkeit. Ergebnisse mit 25 deutschen Einzelkohlen. Mischungen von je zwei Einzelkohlen. Maßgebend

sind nicht so sehr die maximalen plast. Eigg. oder die Viscosität, sondern der Verlauf der Änderung in der Zeiteinheit. Das Schmelzverh. der Mischkohlen ergibt sich nicht additiv aus dem Verh. der Komponenten, es treten vielmehr Lsg.-Erscheinungen auf. Für die Koksbldg. sind wesentlich: Dauer der Schmelzzone, Plastizität der Schmelze, Entw. u. Dauer der Wiedererstarrung der Schmelze. (Gas- u. Wasserfach **77**. 242—47. 261—69. 28/4. 1934. Karlsruhe, Gasinst.) SCHUSTER.

R. E. Kruger, *Koks.* Steigerung der Verwendungsmöglichkeiten von Koksgrus durch Beimischen zur Kohle, die verkokt werden soll (2% Zusatz liefert gute Ergebnisse), u. durch Verwendung im Generator. Betriebstechn. Ergebnisse. (Proc. Amer. Gas Ass. **1933**. 768—72. Sept. Rochester, N. Y., Gas & Electric Corp.) SCHUSTER.

H. J. Meredith, *Staubfreier Koks.* Einteilung der möglichen staubbindenden Zusätze. Prakt. Ergebnisse mit verschiedenen Mitteln, von denen sich ein mit Natriumresinat emulgiertes Öl am besten bewährte. (Gas Age-Rec. **73**. 533—36. 539. 2/6. 1934. Kearny, N. J., Koppers Gas & Coke Comp.) SCHUSTER.

Lloyd Logan, *Einheitsprozesse der technischen Chemie von gastechnischem Interesse.* Ausgehend von der Idee, daß sich chem. Prozesse aus Einheitsvorgängen zusammensetzen, die allgemein auftreten können, werden die Strömungsverhältnisse in Fll. u. der Wärmeübergang an Hand eines ausführlichen Literaturmaterials besprochen. (Proc. Amer. Gas Ass. **1933**. 876—94. Sept. Baltimore, Md., JOHNS HOPKINS Univ.) SCHUSTER.

W. Moncrieff Carr, *Eine Betrachtung über die Gaserzeugungsmethoden in Canada und den Vereinigten Staaten von Amerika.* Übersicht der Produktion an techn. erzeugten Brenngasen in den Jahren 1929—1932. Rohstoffverbrauch. Kurze Kennzeichnung der Herst.- u. Reinigungsmethoden u. der Erzeugnisse. (Gas Wld. **100**. 618—21. Gas J. **206** (86). 546—50. 2/6. 1934.) SCHUSTER.

O. E. Yeo, *Die restlose Vergasung von Kohle. Einige historische Bemerkungen.* Entw. verschiedener engl. Generatortypen. (Gas Wld. **10**. Nr. 2597. Coking Sect. 14—16. 12/5. 1934.) SCHUSTER.

W. Heckel, *Wassergaserzeugung im Koksofen.* Beschreibung der Arbeitsweise der GUTEHOFFNUNGSHÜTTE an Hand von Schemata u. Abbildungen. (Mitt. Forsch.-Anst. Konzerns Gutehoffnungshütte **3**. 16—18. April 1934.) K. O. MÜLLER.

E. A. Dieterle, *Das Tornquist-Wärmeausgleichsverfahren zur Erzeugung von heizwertreichem Wassergas.* Erzielung eines Heizwertes bis rund 9800 kcal/cbm durch Einführung eines Teils des Öls in den Überhitzer. Gaszus. (Proc. Amer. Gas Ass. **1933**. 806. Sept. Chicago, Ill.) SCHUSTER.

Martin A. Elliott und **Wilbert J. Huff**, *Einfluß von Soda auf die Vergasung von schweren Ölen. Die Beschleunigung der Wassergaserzeugung während der Pyrolyse von schwerem Öl in Gegenwart von Dampf.* Bunkeröl C wurde in Ggw. von Dampf zwischen 704 u. 871° gecrackt. Vergleichsverss. mit Magnesit allein als Füllkörper u. mit Körpern, die mit 5% Soda imprägniert waren, zeigten eine Beschleunigung der Rk. zwischen C u. Dampf (Wassergasrk.), jedoch keinen Einfluß auf die primären Spaltungsrkk. des Öls. Lediglich die Bldg. von Schwefelwasserstoff war geringer. Die etwaige Vergiftungswrkg. durch Schwefel wurde nachgewiesen durch Imprägnieren der Füllkörper mit Natriumsulfid. (Ind. Engng. Chem. **26**. 480—85. Mai 1934. Baltimore, Md., JOHNS HOPKINS Univ.) SCHUSTER.

Theo Payer, *Leistungsversuch an einem Generator für teercarburiertes Wassergas.* Ausführliche Beschreibung der Durchführung von Leistungsverss. an einer Anlage für teercarburiertes Wassergas. Anwendung exakter Meßmethoden zur Vermeidung der im intermittierenden Betrieb auftretenden Schwierigkeiten. Ergebnisse. Wärmebilanz. (Gas- u. Wasserfach **77**. 339—46. 26/5. 1934. Stuttgart, Techn. Werke, Gaskokerei.) SCHUSTER.

K. B. Nagler, *Einige Vergleiche von Wassergas mit 7120 kcal/cbm mit solchem von 4720 kcal/cbm.* (Proc. Amer. Gas Ass. **1933**. 805. Sept. Chicago, Ill., Peoples Gas Light & Coke Co. — C. **1933**. II. 1456.) SCHUSTER.

H. B. Young, *Bericht über die Herstellung eines Gases von 7100 kcal/cbm in der Wassergasanlage der Chicago-Nebenprodukt-Koks-Company.* Vers.-Durchführung. Ausführliche Zusammenstellung der Ergebnisse. (Proc. Amer. Gas Ass. **1933**. 795—96. Sept.) SCHUSTER.

K. Meyer und **O. Horn**, *Untersuchungen zur Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Kokereigas an Molybdänkatalysatoren.* Bei Atmosphärendruck wurde keine Red. des CO erzielt. Bei 100 at kann CO mit Mo-Kontakten zu CH_4 reduziert

werden, doch sind dazu höhere Tempp. (400°) als mit Ni-Kontakten erforderlich. Mo war aktivierbar durch Mn, Cr, Th u. Cu, nicht durch W. Alkalisierung zerstört die Aktivität. Neben der CO-Hydrierung tritt auch die des Äthylens ein. Mo- wie Mo-Th-Kontakte waren in bezug auf die Äthylenhydrierung schwefelwasserstoffest. (Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **11**. 389—94. 1934. Mühlheim, Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. Schmidt.

Frank Wills, *Verwendung von heizwertreichem Ölgas während einer Spitzenbelastung.* Betriebstechn. Beobachtungen bei Herst. eines Gases von 8700 kcal/cbm. Mischung mit Naturgas. (Proc. Amer. Gas Ass. **1933**. 806—08. Sept. San Francisco, Calif., Pacific Gas & Electrical Co.) Schuster.

E. S. Pettyjohn, *Das Rücklaufölgasverfahren.* (Vgl. C. **1933**. II. 2774.) (Proc. Amer. Gas Ass. **1933**. 784—88. Sept. Ann Arbor, Michigan, Univ.) Schuster.

Fred Denig und **A. R. Powell**, *Naßreinigung von Gas und einige neuere Entwicklungen.* Übersicht an Hand des einschlägigen Schrifttums. (Proc. Amer. Gas Ass. **1933**. 913—25. Sept. Pittsburgh, Pa., Koppers Research Corp.) Schuster.

H. Pippig, *Erfahrungen über die Reinigung und Trocknung von Stadtgas mittels Tiefkühlanlage im Gaswerk Mainz der Kraftwerke Mainz-Wiesbaden A.-G.* Beschreibung der nach dem Verf. von Lenze arbeitenden Anlage. Betriebsergebnisse. (Gas- u. Wasserfach **77**. 346—49. 26/5. 1934. Mainz.) Schuster.

R. L. Presbrey, *Granulierte Hochofenschlacke für die trockene Gasreinigung.* Erforderliche Schlackeeigg., Betriebsergebnisse mit Schlacke-Eisenoxydmassegemischen (1 : 1), Vor- u. Nachteile. (Gas Age-Rec. **73**. 531—32. 548. 2/6. 1934. Boston, Mass., Consolidated Gas Comp.) Schuster.

J. E. Brewer, *Vergleich der Aktivität zweier Gasreinigungsmassen.* Beschreibung der angewandten Unters.-Methode. Ergebnisse von 2 Massen, die bei gleicher Kapazität (Kunberger) verschiedene Aktivität aufweisen. (Proc. Amer. Gas Ass. **1933**. 894 bis 897. Sept. Philadelphia, Pa., Brewer & Gardner.) Schuster.

S. A. W. Wikner und **B. Richardson**, *Einige Betrachtungen zur Benzolabscheidung und -reinigung.* Einfluß der Bzl.-Abscheidung auf die Gasqualität. Naphthalinentfernung. Säurewaschung. Das Inhibitorverf. Entfernung von Schwefelkohlenstoff; besondere Berücksichtigung des Alkali-Methanolverf. (Gas Wld. **100**. 609—13. Gas J. **206** (86). 559—67. 2/6. 1934.) Schuster.

I. Giordano und **R. Zaniboni**, *Die Entbenzolierung von Destillationsgas unter besonderer Berücksichtigung der aktiven Kohle.* Die Methode der Entbenzolierung von Gas mittels akt. Kohle erweist sich bzgl. einfacher Apparatur, müheloser Installation u. Handhabung als techn. u. wirtschaftlich vorteilhaft. (Acqua e Gas **23**. 22—31. Febr. 1934. La Spezia, Gaswerk.) Consolati.

C. H. S. Tupholme, *Benzolabscheidung aus Werksgas.* Mitteilung der Betriebsergebnisse einer mit rotierendem Wascher arbeitenden Anlage, in der Naphthalin u. Bzl. gemeinsam abgeschieden werden. (Ind. Engng. Chem., News Edit. **12**. 190. 20/5. 1934. London.) Schuster.

Y. Oshima, *Wesentliche Punkte in der Benzolgewinnungsindustrie.* Schwankungen in Ausbeute u. Qualität der abzuscheidenden Gasbestandteile. Phenol im Gaswasser u. im Tieftemp.-Teer. Auswahl zwischen Waschung u. Adsorption nach der Natur des gewünschten Endprod. Reinigungsmethoden. (J. Fuel Soc. Japan **13**. 37—38. April 1934 [nach engl. Ausz. ref.].) Schuster.

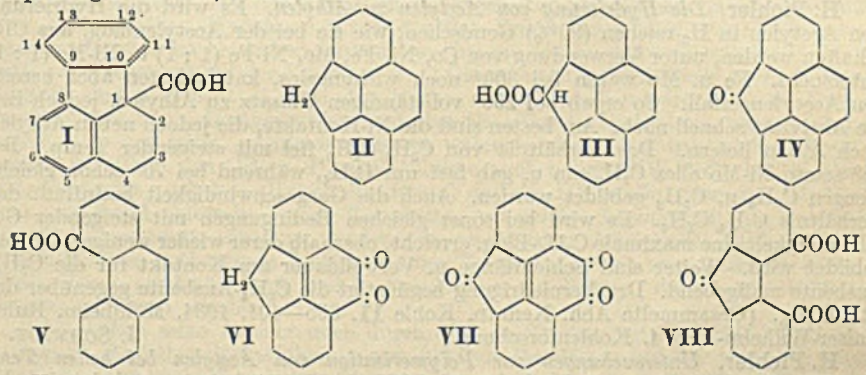
T. Watanabe, *Kurze Bemerkung über die Benzolgewinnung in Europa und Amerika.* Kurzer krit. Vergleich der in beiden Kontinenten angewandten Verff. zur Abscheidung (Waschung, Adsorption) u. zur Aufarbeitung des Gasbenzols. (J. Fuel Soc. Japan **13**. 35—37. April 1934 [nach engl. Ausz. ref.].) Schuster.

Th. Bahr, *Versuche über die elektrochemische Reduktion von Phenolen.* Phenol konnte elektrochem. mit Bleikathode u. Nickelanode nicht reduziert werden. Bei der Red. in sauerer Lsg. wurden Brenzcatechin u. Hydrochinon identifiziert, wahrscheinlich wird auch etwas Chinon gebildet. Ersetzt man die Bleikathode durch eine platinierte Pt-Kathode, so wurde (in saurer Lsg.) schon bei Zimmertemp., besser bei 70—80° eine starke Red. zu Cyclohexanol beobachtet, Bzl. jedoch trat nicht auf. Auch Verss. über die Red. von Cyclohexanol unter gleichen Bedingungen ergaben kein Cyclohexan u. Bzl. Die Red. von 1,2,4-Xylenol führt zu Dimethylcyclohexanol. Auch hier konnte wie bei Hydrochinon eine Red. der OH-Gruppe nicht erzielt werden. (Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **11**. 246—49. 1934. Mühlheim, Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. Schmidt.

A. J. Petrick, *Literaturzusammenstellung über die Reduktion der Phenole.* (Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **11**. 216—18. 1934. Mühlheim, Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. SCHMIDT.

Fritz Rosendahl, *Die Destillation von Steinkohlenteer mit Hilfe von heißen Koksofengasen.* Besprechung verschiedener Vorschläge aus der Patentliteratur. (Montan. Rdsch. **26**. Nr. 11. 3—4. 1/6. 1934. Bottrop.) SCHUSTER.

O. Kruber, *Über neue Kohlenwasserstoffe aus dem Anthracenöl des Steinkohlenteers.* Mittels der Alkalischmelze (vgl. WEISZGERBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **41** [1908]. 2913) wurde aus dem sogenannten Anthracennachlauf aus den bei 15—20° öligen Anteilen der zwischen 360 u. 370° sd. neutralen Fraktion das *1,2,3,4-Tetrahydrofluoranthen* isoliert über die schon früher (C. **1931**. I. 1287) erwähnte Carbonsäure I; die l. c. ausgesprochene Vermutung über die Anlagerung von Na an *Fluoranthen* selbst dürfte unzutreffend sein; wahrscheinlich wird beim Verschmelzen der höher sd., fluoranthenhaltigen Fraktion durch Anlagerung von frei werdendem H der hydrierte KW-stoff gebildet, der dann mit Na reagiert. — Weiter wurde durch die Alkalischmelze in einer etwas tiefer (von 350—360°) sd. Fraktion das bisher noch nicht beschriebene *Phenanthrylenmethan-(4,5)*, $C_{15}H_{10}$ (II) aufgefunden, dem eigentlich die Bezeichnung *Fluoranthen* eher zukäme, als dem sich von Naphthalin u. Fluoren herleitenden KW-stoff $C_{16}H_{10}$. Die Auffindung von II, das für die höheren Fraktionen des Steinkohlenteeres einen neuen Grundstoff darstellt, ist vor allem für die Kenntnis des *Steinkohlenteerpeches* von Wichtigkeit. Durch Oxydation entstehen die Verbb. IV—VIII; VI u. VII bilden mit o-Phenylendiamin schön krystallisierende Azine; VIII gibt durch CO_2-Abspaltung *Fluorenon*, wodurch die Konst. von II bewiesen wird.



Versuche. Aus dem sogenannten *Anthracennachlauf*, der von 345—375° sd. u. 6% saure u. rund 10% bas. Bestandteile enthält, werden diese mit verd. Lauge u. verd. H_2SO_4 herausgezogen. Das neutral gewaschene Öl wird bei vermindertem Druck fraktioniert; aus den engeren Fraktionen scheiden sich feste Anteile, die sich in einer Menge von 20—25% abnutschen ließen, aus; sie erwiesen sich als *Carbazol* u. Homologe u. wurden durch mehrstündiges Ausschmelzen der Fraktionen mit Kali im Überschuß bei 265° entfernt. Die so vorbereiteten Fraktionen dienten als Ausgangsprodd. — *1-Carbonsäure des 1,2,3,4-Tetrahydrofluoranthens* (I), aus der fl. Fraktion von 361—370° bei 135° mit Na im CO_2-Strom; das Na-Salz, Blätter aus W., gibt beim Ansäuern die freie Säure, Nadeln, aus A., F. 188—189°. Gibt bei Überhitzung *1,2,3,4-Tetrahydrofluoranthen*, F. 76°. — *Äthylester der Säure*, $C_{19}H_{18}O_2$; Nadeln, aus A., F. 104° (unkorr.); Kp.$_{15}$ 224—226°. — Durch wiederholtes Überleiten der Fraktion, die zur Ausführung der Na-Schmelze gedient hatte, über glühendes PbO gelang es, Fluoranthen zu erhalten, womit der Nachweis des 1,2,3,4-Tetrahydrofluoranthens im Steinkohlenteeröl erbracht ist. — Letzteres gibt in Dimethylanilin mit einer GRIGNARD-Lsg. aus C_2H_5Br, Mg, Ä. u. etwas J Äthan u. nach Kochen u. Behandlung des Rk.-Prod. unter Eiskühlung mit CO_2 die Carbonsäure I. — *Phenanthrylenessigsäure-4,5*, $C_{16}H_{10}O_2$ (III), aus der Fraktion 350—360° bei 135° mit Na im CO_2-Strom; Nadeln, aus A., F. 253°. Gibt beim Erhitzen über den F. *Phenanthrylenmethan-4,5*, $C_{15}H_{10}$ (II); Kp.$_{760}$ 353°; Blätter aus A., F. 116°; färben sich am Licht etwas gelblich. — *Pikrat*, $C_{21}H_{13}O_7N_3$; orangerote Nadeln, aus A., F. 166°. — Kondensationsprod. aus II u. Oxalester, *Verb.* $C_{19}H_{14}O_3$, gelbe Nadeln, F. 91—92°. — *Benzalverb.*, $C_{22}H_{14}$, goldgelbe Blättchen, aus A., F. 108°. —

Der KW-stoff II gibt bei der Oxydation in Eg. bei 70—80° mit Na-Bichromat (2 Tage) *Phenanthrylenketon-4,5*, $C_{15}H_8O$ (IV); hellgelbe Nadeln, aus A. oder Eg., F. 170°. — Bei etwas stärkerer Oxydation innerhalb kürzerer Zeit bei 80° wurde in geringer Menge *Phenanthrylenmethan-4,5-dichinon-9,10*, $C_{15}H_{18}O_2$ (VI) erhalten; rote Nadeln, aus Eg., F. 240—241°. — Gibt in Eg. mit o-Phenylendiamin-HCl in A. das *Azin* $C_{21}H_{12}N_2$; gelbe Nadeln, aus Xylol, F. 261°. — Bei Weiteroxydation des mit Na-Bichromat erhaltenen Oxydationsprod. des KW-stoffs, das im wesentlichen aus IV besteht, in Eg. auf dem W.-Bad mit Chromsäure, dann bei Siedetemp. entsteht VII in kleinerer Menge neben VIII. — *Phenanthrylenketon-4,5-dichinon-9,10*, $C_{15}H_6O_3$ (VII); goldgelbe Nadeln, aus Eg., F. 286—287°. — *Azin* $C_{21}H_{10}ON_2$, aus VII + o-Phenylendiamin-HCl; hellgelbe Nadeln, aus Xylol, F. 328°. — *Fluorenondicarbonsäure-4,5*, $C_{15}H_8O_5$ (VIII); gelbe Prismen, aus verd. Aceton, F. 285° (Aufschäumen). — Gibt mit Essigsäureanhydrid im Rohr bei 150° das *Anhydrid* $C_{15}H_6O_4$, Nadeln, F. 253°. — Beim Glühen mit Kalk gibt VIII *Fluorenon*, das durch W.-Dampfdest. von einem gleichzeitig entstandenen, dunkelroten Kondensationsprod. getrennt wurde. — Durch Eintragen in geschm. Kali gibt IV *Phenanthrencarbonsäure-4*, $C_{15}H_{10}O_2$ (V); wenig gelbgefärbte Platten, aus verd. A., F. 170—171°. — Gibt beim Glühen mit Kalk reines *Phenanthren*. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1000—1005. 6/6. 1934. Duisburg-Meiderich, Lab. der Ges. f. Teerverwert.) Busch.

Helmut Pichler, *Über die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von Acetylen.* Ausführlichere Wiedergabe der C. **1932**. II. 3981 u. früher referierten Arbeiten. (Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **11**. 331—58. 1934. Mühlheim, Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschg.) J. Schm.

H. Pichler, *Die Hydrierung von Acetylen zu Äthylen.* Es wird die Hydrierung von Acetylen in H_2-reichen (90%) Gemischen, wie sie bei der Acetylenbldg. aus CH_4 erhalten werden, unter Verwendung von Co, Ni, Fe, Mo, Ni-Fe (1 : 1) u. Ni-Mo (1 : 1) untersucht. Fe u. Mo waren bei 300° noch wirkungslos, katalysierten aber bereits den Acetylenzerfall. Co ergab bei 250° vollständigen Umsatz zu Äthylen, jedoch ließ die Aktivität schnell nach. Am besten sind die Ni-Kontakte, die jedoch neben Äthylen auch Äthan liefern. Das Verhältnis von C_2H_4/C_2H_6 fiel mit steigender Temp. Bei 55° setzte Ni-Mo alles C_2H_2 um u. gab fast nur C_2H_4, während bei 70° schon gleiche Mengen C_2H_4 u. C_2H_6 gebildet wurden. Auch die Gasgeschwindigkeit beeinflußt das Verhältnis C_2H_4/C_2H_6. Es wird bei sonst gleichen Bedingungen mit steigender Geschwindigkeit eine maximale C_2H_4-Bldg. erreicht, oberhalb derer wieder weniger Äthylen gebildet wird. Weiter sind Schichtlänge u. Verweildauer am Kontakt für die C_2H_4-Ausbeute maßgebend. Druckerniedrigung begünstigt die C_2H_4-Ausbeute gegenüber der Äthanbldg. (Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **11**. 395—401. 1934. Mühlheim, Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. Schmidt.

H. Pichler, *Untersuchungen zur Polymerisation von Acetylen bei hohen Temperaturen.* In Fortsetzungen der früher (C. **1930**. I. 3741) referierten Arbeit wird der Einfluß von H_2, N_2 u. CH_4 auf die Polymerisation des C_2H_2 bei 950—1050° u. großen Gasgeschwindigkeiten untersucht. N_2 wirkt wie eine Druckverminderung u. reduziert die Methanbldg., nicht aber die von hochmolekularen Verbb. u. von C. H_2 wirkt hydrierend u. fördert die Methanbldg. aus C_2H_2. CH_4 verhindert durch Verschiebung der Gleichgewichtslagen je nach seiner Menge die Neubldg. von CH_4. Bei mehr als 30% CH_4 ist es bei der Bldg. von Leicht- u. Schweröl wie von C beteiligt. (Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **11**. 401—03. 1934.) J. Schmidt.

Ludwig Neumann, *Literatur über die Polymerisation des Acetylens.* (Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **11**. 404—14. 1934. Mühlheim, Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. Schmidt.

Kurt Peters und **Ludwig Neumann**, *Über die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Acetylen.* IV. Mitt. *Die katalytische Hydrierung und Polymerisation des Acetylens an Mehrstoffkatalysatoren.* (III. vgl. C. **1933**. II. 163.) In Fortführung der früheren Unterss. werden Mehrstoffkontakte verschiedener Zus. für die Bldg. fl. Prodd. aus C_2H_2 untersucht. Bei Eisen als Hauptmetall wirkt Ni aktivierend, doch muß der Ni-Geh. klein sein, der günstigste ist 10 Mol-%, da sonst ein Teil des Acetylens durch Hydrierung der Polymerisation entzogen wird. Ein geringer Zusatz von Cu (Kontakt: 9 Fe, 0,5 Ni, 0,5 Cu) verbesserte die Ausbeute von 60 auf 64% fl. KW-stoffe bezogen auf C_2H_2. Stärkerer Cu-Zusatz ist nicht förderlich, da er die Bldg. von Cupren begünstigt. Auf Silicagel aufgetragene Fe-Ni-Kontakte zeigten, daß die Rk.-Temp. nicht weit über 250° erhöht werden darf, da dann die Ausbeute an fl. Polymerisationsprodd. zurück-

geht. Die Kontakte waren bis 190° ohne Ausbeuteverschlechterung in Betrieb, dann ließ sie wie auch die Hydrierung nach. Durch WO_3 u. Oxyde von seltenen Erden konnte keine Aktivierung erzielt werden. Pd wirkt stark hydrierend, doch bald lähmend, da auch starke C-Abscheidung erfolgt, also ähnlich dem Pt. ThO_2 wirkte bei tiefen Tempp. stark aktivierend. Ausbeutesteigerung bei 170° von 25 auf 50% Polymerisat. C_2H_4-Zusatz im Gas ist ohne Einfluß auf die Ausbeuten an fl. KW-stoffen. Reines Fe ist als Kontakt unbrauchbar, da seine Aktivität schnell nachläßt. Eisenoxyd ist nicht wirksam, doch wirkt hier ein Zusatz von NiO, das unter den Rk.-Bedingungen reduziert wird u. polymerisierend wirkt. Es wirkt dann auch das Eisen katalyt., u. zwar scheint dann keine lähmende Wrkg. durch C-Abscheidung aufzutreten. (Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **11.** 423—33. 1934. Mühlheim, Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) J. SCHMIDT.

Ludwig Neumann, *Über die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Acetylen. V. Mitt. Über die Zusammensetzung der aus elektrisch durchladenem Kokereigas an einem Eisen-Nickelkontakt gebildeten flüssigen Kohlenwasserstoffe.* (IV. vgl. vorst. Ref.) 2 l Polymerisationskondensat wurden fraktioniert aufgearbeitet, dabei siedeten 25% unter 30°, 6% 40—60°, 10% 70—85°, 30% über 85°. Es wurden sichergestellt 6% Pentene, 90% Hexen, 4% Bzl. Paraffine wurden nicht gefunden, aber mehrfach ungesätt. Olefine. (Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **11.** 434—40. 1934. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung, Mühlheim, Ruhr.) J. SCHMIDT.

Benjamin T. Brooks, *Der chemische Nachweis über die Entstehung des Erdöls bei niedrigen Temperaturen.* Vf. vertritt auf Grund der Zus. des Erdöles, des chem. Verh. seiner Bestandteile u. der geolog. Bedingungen, unter denen das Erdöl angetroffen wird, die Ansicht, daß das Erdöl bei niedrigen Tempp. entstanden ist. Gegenüber der ENGLERschen Hypothese, nach der das Erdöl durch Zers. von Fettsäuren in geolog. Zeiträumen bei hohen Drucken u. Tempp. entstanden sein soll, stellt Vf. fest, daß bei Nacharbeitung der Vorgänge wohl Öle erhalten werden, diese aber nicht erdölähnlich sind u. daß dabei Gase (H_2, Olefine u. CO) erhalten werden, die in Naturgas nicht vorkommen. Demgegenüber sind aber Paraffine u. Hydroaromaten im Pflanzenreich weit verbreitet. Außerdem ist es wahrscheinlich, daß bakteriolog. Vorgänge neben der Bldg. von CH_4 u. H_2 aus Cellulose auch höhere KW-stoffe bilden können. Vf. begründet auch seine Hypothese darauf, daß die KW-stoffe, Säuren u. N_2-Verbb., die aus Erdöl einerseits durch Extraktion mit selekt. Lösungsmm. u. andererseits durch Vakuumdest. erhalten werden, so verschieden voneinander sind, daß die in rohen Erdölen enthaltenen Stoffe nie einer Temp. ausgesetzt waren, die die Höhe der Dest.-Temp. erreicht. Auch sind in Bohrlöchern nie Tempp., die wesentlich über 80° liegen, gemessen worden.

Vf. belegt seine Ansicht noch durch die von SEYER (vgl. C. **1933.** II. 3940) gemessenen Zerfallgeschwindigkeiten von höheren Paraffinen bei der therm. Spaltung. Auch der Unterschied zwischen Ölen aus ganz nahe beieinanderliegenden Bohrlöchern u. die opt. Aktivität aller Erdöle zwingt zu der Annahme, daß die Temp. bei ihrer Bldg. sehr niedrig war. Cellulose u. Eiweiß enthaltende Substanzen kommen als Ausgangsmaterial in Frage, dagegen wohl nicht ligninhaltige Substanzen, da Lignin Huminsäure u. ähnliche feste Prodd. liefert, jedoch bei chem. u. biolog. Abbaurkk. nie völlig abgebaut wird. Um die Frage der Erdölentstehung eindeutig zu klären, müssen nach Ansicht des Vf. bei Forschungen folgende Punkte berücksichtigt werden. 1. Die Einw. des Druckes bei der Polymerisation von Olefinen, besonders in Ggw. von Erden oder Sedimentsgesteinen; 2. Unterss. von Faulschlämmen u. sapropelit. Ablagerungen, wie Coorongite; 3. biochem. Unterss. über anaerobe Gärungen u. das Auftreten von gesätt. u. ungesätt. KW-stoffen bei diesen Vorgängen u. 4. Unterss. von organ. Materialien aus geolog. jüngeren Schichten, um Zwischenstufen der Erdölbldg. zu finden. Anschließend Diskussion. (J. Instn. Petrol. Technologists **20.** 177—205. März 1934.) K. O. MÜLLER.

Donald C. Barton, *Die Umwandlung des Erdöls in der Natur.* Auf Grund der von SEYER (vgl. C. **1933.** II. 3940) aufgestellten Grundsätze, daß Protopetroleum paraffin. ist u. daß unter dem Einfluß von Hitze, Druck u. Zeit eine weitgehende Polymerisation eintritt u. sich Gemische von leichten u. gasförmigen KW-stoffen mit hohem H_2:C-Verhältnis u. andererseits stark gesätt. Moleküle, wie polycycl. Naphthene bilden u. daß geolog. junges Öl paraffinbas., ein mittelaltes Öl gemischtbas. (paraffin-asphaltbas.) u. ein geolog. altes Öl nur asphaltbas. ist, wertete Vf. die vom UNITED STATES BUREAU OF MINES gefundenen Zahlen über das spez. Gew. der Fraktionen

zwischen 250 u. 275° u. den Trübungspunkt der Fraktionen zwischen 200 u. 225°, die zur Charakterisierung der Öle dienen, dahin aus, daß mit zunehmendem Alter der Öle das spezif. Gew. u. der Trübungspunkt dieser Fraktionen ansteigen. Dabei stellt Vf. fest, daß die ältesten Öle als vollkommen paraffinbas., die Öle aus dem Trias u. Jura als gemischtbas. u. die Öle aus dem Tertiär als naphthen., also asphaltbas. anzusehen sind. Diese zu SEYERS Grundsätzen im Widerspruch stehende Feststellung stimmt mit den übrigen geolog. Erfahrungstatsachen überein, nach denen die tertiären Öle gewöhnlich naphthen., die älteren Öle dagegen paraffinbas. sind. Dieses Verh. erklärt Vf. folgendermaßen: Der heutige Charakter des Öles beruht auf der Zus. der organ. Ausgangssubstanzen, die von einem geolog. Zeitalter zum anderen wechseln. Oder aber die Ausgangssubstanz war die gleiche u. der Charakter des Öles ändert sich mit zunehmendem geolog. Alter von rein naphthen. zu mehr u. mehr paraffin. Charakter oder aber beide Faktoren wirkten gleichzeitig. Vf. belegt seine Hypothese durch Literatur u. Verss. (J. Instn. Petrol. Technologists **20**. 206—13. März 1934.) K. O. MÜ.

A. Walden, *Probleme der deutschen Mineralölversorgung.* Vf. tritt für eine größere Verwendung von *Propangas* in Industrie u. Hauswirtschaft ein. (Metallbörse **24**. 517—18. 25/4. 1934.) K. O. MÜLLER.

L. Ubbelohde, *Zur Deckung des Mineralölbedarfs in Deutschland.* Erweiterte Wiedergabe des in C. **1934**. I. 3155 referierten Vortrages. (Öl u. Kohle **2**. 145—48. 26/4. 1934.) K. O. MÜLLER.

E. Terres, C. Walther, H. Schmidt, J. Pomeraniec und **O. Focsaner**, *Untersuchungen über die Spaltung von Kohlenwasserstoffen und Erdölen.* Um die Vorgänge bei der Spaltung von KW-stoffen u. Erdölen aufzuklären, wurde zunächst die therm. Zers. von reinen KW-stoffen u. zwar von Paraffin-KW-stoffen (*Hexan, Nonan, Hexadecan*) u. die von Hydroaromaten (Cyclohexan u. Dekalin) untersucht. Der Zerfall von *Hexan* wurde bei Atmosphärendruck u. Tempp. von 670 u. 750° untersucht u. zwar in Ggw. u. Abwesenheit von W.-Dampf. Durch den Zusatz von W.-Dampf sollte die Abscheidung von C verhindert werden. Die Verss. wurden in einem mit Porzellanscherben beschickten Quarzrohr, das in einem elektr. Ofen lag, durchgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit sowie Rk.-Dauer war genau regelbar eingestellt. Es wurde festgestellt, daß die Spaltung von Hexan im wesentlichen nach der Gleichung

$$C_6H_{14} = CH_4 + C_2H_4 + C_3H_6$$

verläuft. Neben gasförmigen u. bis zu 100° verdampfbaren Rk.-Prodd. entstanden auch geringe Mengen eines zähen Teeres u. von Koks im Reaktionsraum. Bei der Spaltung von Hexan in Ggw. von W.-Dampf trat eine Bldg. des zähen Teeres u. von Koks nicht auf, wodurch die Auffassung, daß W.-Dampfzusatz die techn. Spaltverff. insofern günstig beeinflußt, als eine Koksbldg. vermieden wird, bestätigt wurde. In analoger Weise wurde die Spaltung von *Nonan* untersucht u. gefunden, daß der Rk.-Mechanismus der Spaltung von Nonan sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken läßt: I $C_9H_{20} = C_5H_{10} + C_4H_{10}$ oder II $C_8H_{16} + CH_4$ oder III $C_7H_{14} + C_2H_6$. — Während der Reaktionsverlauf von II u. III weiter zurücktritt, werden die in der Gleichung I erhaltenen Spaltprodd. weiter gespalten u. zwar $C_5H_{10} = C_2H_4 + C_3H_6$ u. $C_4H_{10} = CH_4 + C_3H_6$. Die Spaltprodd. C_3H_6 sind für die polymerisierten Teerbestandteile verantwortlich zu machen. — C_4H_{10} zerfällt aber auch nach der Gleichung $C_4H_{10} = C_2H_6 + C_2H_4$, das dabei erhaltene C_2H_4 weiter folgendermaßen:

$$2\,C_2H_4 = C_4H_6 + H_2.$$

Die Spaltprodd. C_4H_6 u. C_2H_4 lagern sich wieder zusammen unter Bldg. von C_6H_{10}.

Die Unterss. über den Verlauf der Spaltung von *Cyclohexan* bei Tempp. von 600—700° ergab, daß Cyclohexan derart dehydriert wird, daß zunächst *Tetrahydrobenzol*, dann *Dihydrobenzol* u. schließlich *Benzol* als Endprod. der Dehydrierung entstehen. Nebenher zerfällt auch das Tetrahydrobenzol in Butadien u. Äthylen. Der Zusammenschluß des aufgespaltenen 6-Ringes zu einem 5-Ring kann aber auch derart erfolgen, daß 2 Methylgruppen derart gruppiert werden, daß ein *Dimethylcyclopentan* entsteht. Unter energ. Spaltbedingungen werden Radikale frei, die sich durch Polymerisation u. Kondensation zu Naphthalinhomologen zusammenschließen können.

Ähnlich wie das Cyclohexan erleidet das *Dekalin* zunächst eine stufenweise Dehydrierung. Es bildet sich zunächst *Octahydro-*, dann *Hexahydronaphthalin*, sodann *Tetrahydro-Dihydronaphthalin* u. schließlich *Naphthalin*. Auch kann 1 Ring des Dekalins abgesprengt werden unter Hinterlassung des Cyclohexans, das in oben genannter Weise weiter zerfällt. Zerfallschemata des Dekalins sind angegeben. (Öl u. Kohle **2**. 2—6. 53—56. 28/2. 1934.) K. O. MÜLLER.

H. J. Schiffler, *Stahllegierungen für Spaltapparate.* Die Beanspruchungen der Rohre u. Rohrverbb. im Spaltofen beruhen auf Korrosion an ihren Innen- u. Außenflächen. Hochlegierte Cr- u. Cr-Ni-Stähle genügen hinsichtlich der Festigkeits- u. chem. Eigg.; es tritt jedoch leicht Versprödung u. daher Bruch ein, was durch Ti-Zusatz vermieden werden kann. Zur Erhöhung der Warmfestigkeit wird 4—6%ig. Cr-Stählen ca. 0,5% Mo oder V zugesetzt. Den Anforderungen an Zunderbeständigkeit genügen die genannten hochlegierten Stähle u. mittellegierte Cr-Si-, Cr-Al- u. Cr-Al-Mo-Stähle. Letztere sind gut k. u. w. verformbar u. autogen u. elektr. schweißbar; die Al-Stähle sind auch sehr reaktionsträge, so daß Rußabscheidungen u. katalyt. Beeinflussungen der Prozeßstoffe nicht stattfinden. Bei stark gesteigerten Drücken haben sich Doppelrohre aus Seelen- u. Mantelrohr, nicht aber Rohre mit Schutzschichten gut bewährt. (Petroleum **30**. Nr. 21. 1—7. 23/5. 1934. Düsseldorf.) HABBEL.

Clyde A. A. Cromwell, *Ungewöhnliche Eigenschaften von Michigan-Rohölen erfordern besondere Raffinationsmethoden.* Bei der Dest. von Michigan-Rohölen bilden sich korrosive H_2S-Gase, die durch Einführung von NH_3 in den Fraktionierturm unschädlich gemacht werden. Das NH_3 verhindert dabei die Oxydation des H_2S zu freiem S. Das Destillatbenzin wird dann mit Na-Plumbit raffiniert. Die Leuchtöle werden nur mit einer 66° Bé-H_2SO_4 gewaschen u. dann mit Na-Plumbit gesüßt. (Oil Gas J. **32**. Nr. 45. 110—12. 29/3. 1934.) K. O. MÜLLER.

M. B. Chittick, *Die Herstellung von chemischen Verbindungen aus Nebenprodukten des Raffinationsbetriebes eröffnet ein großes Arbeitsfeld.* Zusammenstellung der chem. Prodd., die aus H_2, CH_4, C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8, die alle in Spaltgasen enthalten sind, hergestellt werden können. (Oil Gas J. **32**. Nr. 46. 12. 5/4. 1934.) K. O. MÜLLER.

Jacque C. Morrell und **Gustav Egloff**, *Die Polymerisation ist eine Funktion der Konzentration, Temperatur und Menge der angewandten Schwefelsäure.* Bei der Behandlung von Spaltbenzinen steigt das Verhältnis von Säureschlamm zur Säure, d. h. das Vol. Säureschlamm zum Vol. der angewandten Säure geradlinig als Funktion der Temp. Das Verhältnis von Säureschlamm zu Säure steigt an bei steigender Säurekonz., fällt aber etwas bei steigender Säuremenge von gleichbleibender Konz. bei Tempp. von 5—100° F. Viele Spaltbenzine zeigen ein Ansteigen des S-Geh. bei steigendem Kp., der S-Geh. erreicht ein Maximum, um dann wieder zu fallen. Steigende H_2SO_4-Konz. erhöht Lösungsverluste u. Polymerisation. Die Lösungsverluste werden vermindert durch Temp.-Senkung, aber nicht in dem gleichen Maße wie die Polymerisation, denn diese ist eine Funktion der 3 Varianten, Menge, Konz. u. Temp. der Säure. Das Absinken der Polymerisation bei Temp.-Erniedrigung ist sehr ausgeprägt. Im allgemeinen verhindert die Raffination von Spaltbenzinen bei tiefen Tempp. Verluste hinsichtlich der Polymerisation oder Umwandlung in höher sd. Bestandteile. Der Grad der Entschweflung steigt an bei steigender Konz. der Säure, wobei zum großen Teil die Entschweflung abhängig ist von den vorhandenen S-Verbb. Auch Vorbehandlung der Destillate mit NaOH oder Plumbitbldg. vor der Säurewäsche verbessert die Entschweflung. Spaltbenzine zeigen nach der Behandlung mit H_2SO_4 eine geringere Octanzahl, während der Harzgeh. sowohl hinsichtlich der Konz.- als auch Mengensteigerung der H_2SO_4 abnimmt. Die Farbe erreicht bei steigenden H_2SO_4-Mengen ein Maximum, um dann bei Überbehandlung wieder abzufallen. (Oil Gas J. **32**. Nr. 45. 51—57. 29/3. 1934.) K. O. MÜLLER.

C. R. Wagner, *Die Verwendung von Antioxydationsmittel in Spaltbenzinen ist im neuzeitlichen Raffinationsbetrieb übernommen worden.* Es wird die Arbeitsweise beschrieben, mit welcher die geringen erforderlichen Mengen Antioxydationsmittel im ununterbrochenen Betrieb den Fertigprodd. zugemischt werden. Nach diesem Verf. behandelte Benzine sind besonders alterungsfest. So zeigte ein nur mit NaOH gewaschenes Dampfphasenspaltbenzin, das in der Bombe eine Induktionsperiode von 200 Min. hatte, nach Zugabe von 0,0025% *Monobenzylaminophenol* eine Induktionsperiode von 650 Min. (Oil Gas J. **32**. Nr. 45. 59. 29/3. 1934.) K. O. MÜLLER.

C. D. Lowry jr., **Gustav Egloff**, **J. C. Morrell** und **C. G. Dryer**, *Schutzmittel in Spaltbenzinen.* II. *Beziehung zwischen der Schutzwirkung und dem Oxydo-Reduktions-Potential.* (Vgl. dazu C. **1933**. I. 1382.) Anschließend an die Arbeiten von FIESER (vgl. C. **1931**. I. 2575) über das krit. Oxydationspotential stellen Vff. eine Beziehung auf zwischen der Wirksamkeit von Benzinschutzmitteln, gemessen durch einen beschleunigten Alterungstest u. deren krit. Oxydationspotential. Die beiden untersuchten Schutzmittel haben ein Potential zwischen 0,600 u. 0,800 Volt, einigermaßen gute Schutzmittel schwanken zwischen 0,800 u. 1,043 Volt. Verbb. mit

einem über dem letztgenannten Potential liegenden Wert haben prakt. keine Schutzwrkg. unter den Vers.-Bedingungen. Hydrochinon u. gewisse Äther zeigen geringere Schutzwrkg. im Bombentest, als man nach dem Potentialwert erwarten müßte, dies beruht aber darauf, daß diese Verbb. Neigung zeigen, eine direkte Oxydation einzugehen. Die Potentialwerte sind von Vff. rein rechner. ermittelte Werte unter Zugrundelegung der von FIESER bestimmten Potentiale einfacher Verbb. Beispiele im Original, ebenso die Arbeitsweise u. die Potentialwerte der verschiedensten bekannten Schutzmittel. (Ind. Engng. Chem. **25**. 804—08. 1933.) K. O. MÜLLER.

Morris Katz, *Alberta-Bitumen. I. Die Zusammensetzung von geblasenem Albertabitumen.* Es wurden die Zusammenhänge zwischen der physikal. Konst. u. chem. Zus. von geblasenem Asphalt aus Albertabitumen untersucht. Der Geh. an Asphaltsäuren u. Anhydriden nimmt beim Blasen nach Maßgabe der Erhöhung des Schmelzpunktes ab, ebenso die öligen Bestandteile u. Harze, während der Asphaltgeh. zunimmt. Das Mol.-Gew. der Harze steigt von 733 auf 1012, das der Asphaltene von 2219 auf 4690. In dem 6—8,5 Stdn. bei 270° geblasenen Prod. wurden nur Spuren von Sauerstoff gefunden; der Geh. steigt im vorgeschrittenen Stadium des Blasens auf 1,88%. Die öligen Bestandteile enthalten keinen O_2, welcher in geringem Maße, im Gegensatz zu den Asphaltenen, in den harzigen Bestandteilen vorkommt. S u. N sind hauptsächlich zwischen Harzen u. Asphaltenen aufgeteilt. Der Vorgang beim Blasen von Bitumen mit Luft besteht in einer Kondensation unter Verbrauch von H_2 unter Bldg. von H_2O, ferner in einer Polymerisation unter Zuhilfenahme des S im Bitumen u. unter Bldg. von höher molekularen Prodd. (Canad. J. Res. **10**. 435—51. April 1934. Ottawa.) CONSOLATI.

A. Thau, *Bitumengewinnung durch Extraktion von Braunkohle.* Genaue Beschreibung des Verf. zur Gewinnung von Montanwachs. (Engng. Progr. **15**. 93—96. Mai 1934. Berlin.) CONSOLATI.

G. Keppeler, P. Blankenstein und **H. Borchers**, *Die „Brechbarkeit" von Bitumenemulsionen und ihre Beeinflussung.* An Stelle des von WEBER u. BECHLER eingeführten „Zerfallwertes" einer Emulsion setzen Vff. die Bezeichnung „Brechbarkeit", um die Wechselwrkg. zwischen Gesteinsoberfläche u. Emulsion besser zum Ausdruck zu bringen. Die Größe der Brechbarkeit hängt ab von dem Adsorptionsvermögen des betreffenden Gesteins gegenüber dem Alkali der Emulsion u. von der wirksamen Oberfläche. Soweit die Emulsion in Frage kommt, besteht diese Abhängigkeit in bezug auf den Alkali- u. Emulgorgeh. der Emulsion, der Empfindlichkeit des Emulgors gegenüber Alkalientzug, der Asphaltkonz. der Emulsion u. dem Erweichungspunkt u. der Teilchengröße des emulgierten Asphalts. Von den in einem emulgierenden System einer Emulsion vorhandenen Komponenten kommt dem hydrolyt. ungespaltenen Anteil die eigentliche emulgierende Wrkg. zu. (Angew. Chem. **47**. 223—27. 14/4. 1934. Hannover, Techn. Hochschule.) CONSOLATI.

G. H. Klinkmann, *Über die Brechung bituminöser Emulsionen am Gestein.* Vf. bestimmt den Zerfallswert (Z.-W.) von bituminösen Emulsionen, indem er 40 ccm der Emulsion mit 30 ccm des Gesteins von der Körnung 1,2—2 mm in einem verschlossenen Gefäß während 1 Stde. in einem eigens konstruierten App. (Abbildung) langsam schüttelt u. darauf Gestein + Fl. durch eine Porzellannutsche gießt u. weiter wie üblich untersucht. Den von WEBER u. BECHLER (C. **1932**. I. 2531) geprägten Ausdruck Z.-W. behält er bei, gibt ihm aber eine andere Definition. Es werden eine Anzahl Emulsionen bzw. Gesteinssorten untersucht u. eine Theorie der Brechung entwickelt, der die Feststellungen von WEBER u. BECHLER zugrunde liegen. (Asphalt u. Teer, Straßenbautechn. **33**. 842—44. 873—76. 15/11. 1933. Mailand.) CONSOL.

J. R. Roberts, *Entwicklung der Verwendung von Asphaltemulsion im Straßenbau.* (Canad. Engr. **66**. Nr. 18. 11—14. 1/5. 1934. Leaside, Ont.) CONSOLATI.

R. Heinze und **A. Zwergal**, *Bestimmung des Gehaltes an Paraffin in Mineralölerzeugnissen.* Es wurde eine Methode zur Best. des Paraffins in paraffinhaltigen Mineralölen u. Mineralölerzeugnissen ausgearbeitet, die darauf beruht, daß das paraffinhaltige Mineralölerzeugnis in genau begrenzten Mengen eines spezif. Lösungsm., z. B. Ä. oder Chlf. gelöst, die Lsg. mit einer genau begrenzten Menge Fällungsmittel (z. B. Ä.-A. = 1 : 1 oder Chlf.-Kresol 1 : 1) versetzt u. mit einer genau begrenzten Menge Waschmittel nachbehandelt wird. Der Paraffinkuchen wird unter gleichen Bedingungen nochmals gelöst u. gefällt. Der dabei eintretende Verlust wird festgestellt u. kann zur Berechnung des Verlustes bei der ersten Fällung benutzt werden, da eine einfache mathemat. Beziehung zwischen den beiden Fällungsverlusten besteht. Aus dem berechneten Ver-

lust u. aus der mit der ersten Fällung erhaltenen Menge Paraffin ergibt sich der Gesamtparaffingeh. 2 Ausführungsbeispiele sind angegeben. Bei asphalthaltigen Mineralölen u. Mineralölerzeugnissen muß vor der eigentlichen Paraffinbest. die Entfernung der Asphaltstoffe erfolgen. Dies geschieht mit Bleicherde. Das absorbierte Paraffin wird aus der Bleicherde mit Bzn. extrahiert u. nach Abdampfen des Bzn. aus dem Extrakt in dem von Asphalt befreiten Material das Paraffin mittels eines Chlf.-Kresolgemisches bestimmt. Bei asphalthaltigen Ölen, die gleichzeitig Naphthensäuren enthalten, erwies es sich als zweckmäßig, die niedrig siedenden Anteile bis etwa 280° bei einem Vakuum von 30 mm abzudest. u. ferner ein alkoholhaltiges Chlf.-Kresolgemisch zu verwenden. Die genauen Arbeitsvorschriften sind angegeben. (Öl u. Kohle **2**. 7—12. 154—57. 26/4. 1934.) K. O. MÜLLER.

O. Fehér, Budapest, *Briketts*. 45 Gewichtsteile Koks oder Halbkoks werden mit höchstens 45 Gewichtsteilen körnigen Stein- oder Braunkohlen, die mehr als 15% flüchtige Bestandteile enthalten, u. deren Korngröße 0,5—0,8 mm beträgt, u. 4—12 Gewichtsteilen der üblichen Brikettbindemittel gemischt u. dann w. oder k. gepreßt. (**Ung. P. 107171** vom 7/6. 1932, ausg. 1/9. 1933.) G. KÖNIG.

Combustion Utilities Corp., New York, N. Y., übert. von: **Henry O. Loebell**, Malba, und **Albert Ludwig Klees**, Long Beach, N. Y., V. St. A., *Herstellung rauchloser Briketts*. Man erhitzt ein feinverteiltes Gemisch von verkokbaren Brennstoffen, z. B. ein Gemisch von Schwel- oder Petrolkoks mit bituminöser Kohle oder Petroleumrückständen u. Pech als Bindemittel, in dünner Schicht bei niedrigem Druck etwa auf Schweltemp., brikettiert die M. u. verkokt die Briketts in einer inerten Atmosphäre. (**A. P. 1948471** vom 29/1. 1930, ausg. 20/2. 1934.) DERSIN.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **Stuart Parmelee Miller**, Englewood, N. J., *Verkokung von Kohle*. Bei der Verkokung von Kohle in einzelnen, durch Heizwände getrennten Kammern wird in den Kammern teils Kohle, teils Pech verkokt. Die dabei entstehenden Gase u. Dämpfe werden vereinigt u. zur Abscheidung von Teer gekühlt. Letzterer wird durch Einsprühen in h. Koksofengas dest. Aus den Gasen werden reine Teeröle kondensiert, während das bei der Dest. zurückbleibende Pech der Verkokung zugeführt wird. (**A. P. 1942375** vom 11/12. 1929, ausg. 2/1. 1934.) DERS.

Peter C. Reilly, Indianapolis, Ind., übert. von: **Ira H. Derby** und **Harold R. Horner**, V. St. A., *Verkokung von Kohle*. Die Verkokung erfolgt in einer vertikalen Kammer in einem Strom h. Verbrennungsgase, die durch vertikale Rohre durch die Kohle hindurchgeleitet werden. Die h. Gase treffen zunächst auf die oberste Schicht der Kohle auf, verkoken sie u. treiben die Gase u. Dämpfe durch die Charge hindurch, wobei gleichzeitig eine Absaugung der Schwelgase u. Teerdämpfe von unten her erfolgt. Durch allmähliches Anheben des Retortenbodens durch hydraul. Pressung werden die obersten fertig verkokten Schichten über den Retortenrand emporgedrückt u. schließlich durch einen Schieber in eine daneben befindliche Kühlkammer gedrückt. (**A. P. 1948515** vom 4/1. 1930, ausg. 27/2. 1934.) DERSIN.

Gustav Hilger, Gleiwitz, O.-S., *Getrennte Abführung der Schwel- und Verkokungsgase bei kontinuierlich betriebenen Kokserzeugungsöfen*. Verf. zur getrennten Abführung der bei indirekter bzw. zusätzlicher direkter Beheizung oberhalb u. unterhalb der Koksbildungszone entstehenden wertvollen Schwelgase durch ein zentrales, mit glühenden Koksstückchen o. dgl. gefülltes Abzugsrohr u. der weniger wertvollen Verkokungsgase durch ein besonderes im Bereich des Fertigkokses angebrachtes Abzugsrohr bei kontinuierlich betriebenen Schachtöfen, Kanalöfen u. dgl. zur Erzeugung von festem, stückigem Voll- oder Halbkoks, dad. gek., daß 1. an Stelle des bekannten Absaugens die Schwel- u. Verkokungsgase derart gedrosselt abgeführt werden, daß sich im Ofenraum ein dem Grade der Abdrosselung entsprechender Überdruck von mehr als 50 mm Wassersäule einstellt, wobei aber die Koksbildungszone in ihrer Lage dem Ofenraum gegenüber möglichst unverändert bleibt. — 2. dem Besatz unterhalb der Koksbildungszone an geeigneter Stelle soviel Luftsauerstoff zugeführt bzw. den zur unmittelbaren Beheizung des Besatzes verwendeten, von ihren Nebenprodd. befreiten Verkokungsgasen beigemengt wird, daß die durch die Verbrennung des verkokten Brennstoffes erzeugte Wärme dazu beiträgt, die Koksbildungszone möglichst unverändert an bestimmter Stelle zu erhalten. — 7 weitere Ansprüche. — Dadurch soll ein Schwelgas gewonnen werden, das nicht teilweise mit vercrackten Verkokungsgasen vermischt ist, während gleichzeitig ein fester Koks erhalten wird, da die Verdampfung u. Zers. der leicht sd. Bitumina verhindert oder verzögert wird u. diese somit zur Ver-

kittung der Koksteilchen beitragen können. Die Verkokungsgase dienen als Heizgase im gleichen Verf. (**D. R. P. 596 253** Kl. 10 a vom 16/2. 1930, ausg. 2/5. 1934.) DERSIN.

Frederick Iron & Steel Co., Frederick, Md., übert. von: **William A. Ridell**, V. St. A., *Verkokung von Kohle und Erzeugung von Wassergas.* Die Kohle wird durch einen Schüttrichter einer Schnecke zugeführt, die die Kohle in eine von außen beheizte waagerechte Retorte einbringt, in der die Kohle unter Einblasen von Luft u. W.-Dampf verkokt wird, wobei gleichzeitig Wassergas entsteht. Letzteres tritt durch Löcher in der Retortenwand in eine Umwandung der Retorte, die zwischen der Retorte u. der Feuerungskammer liegt. Von hier tritt das Gas in einen Sammelraum, der in seinem unteren Teil einen mit W. gefüllten Sumpf besitzt, in den der Koks hineinfällt, um abgelöscht zu werden. Aus dem Gassammelraum wird Gas zur Außenbeheizung der Retorte abgeführt. Aus dem Sumpf wird der Koks mittels einer Schnecke in Transportwagen übergeführt. (**A. P. 1 944 192** vom 26/12. 1930, ausg. 23/1. 1934.) DERS.

Koppers Co. of Delaware und **Western Gas Construction Co.**, Ind., übert. von: **Gerald J. Nordmeyer** und **Thomas W. Stone**, Fort Wayne, Ind., V. St. A., *Herstellung von carburiertem Wassergas.* Man bläst in einer aus Generator, Carburieror u. Überhitzer bestehenden Anlage erst einen Luftstrom von unten nach oben durch die Brennstoffsäule u. die angeschlossenen Vorr. u. darauf in umgekehrter Richtung von oben nach unten in die Brennstoffsäule. Das hierbei entstehende Blasegas wird an einer Zwischenstelle der Brennstoffsäule, wo es einen minimalen Geh. an CO besitzt, abgezogen. Dadurch wird der auf der Kohle abgelagerte C, der beim Gasen von unten nach oben unter Einspritzen eines schweren Carburieröles auf der Kohlenschicht entstanden war, verbraucht. Man erhält carburiertes Wassergas unter Verwendung von schweren Rückstandsölen, sogenannten „bunker oils" als Carburiermittel. (**A. P. 1 947 792** vom 16/5. 1931, ausg. 20/2. 1934.) DERSIN.

A. Markó, Ungarn, *Aufarbeiten von Rohteer.* Steinkohlen- oder Braunkohlenteer wird mit einer 10—40%ig. Na(OH)- oder K(OH)-Lsg. behandelt. Das alkalihaltige Prod. wird hierauf einer Dest. unterworfen, bis ein Teil oder das ganze W. abdest. ist. Das zurückbleibende Gemisch scheidet sich scharf in zwei Schichten. Die obere Schicht besteht aus neutralem Öl, die untere aus konz. Alkaliphenol-, Kresolverbb., die nun mittels der Elektrolyse in Phenol u. Kresol unter Rückgewinnung von Na(OH) oder K(OH) übergeführt werden. (**Ung. P. 107 093** vom 10/6. 1932, ausg. 1/9. 1933.) G. KÖNIG.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **Stuart Parmelee Miller**, Englewood, N. J., V. St. A., *Teerdestillation.* Teer oder Pech wird in h. Koksofengas in feiner Verteilung eingeführt u. dest. Die Dämpfe durchstreichen eine elektr. Hochspannungs-Niederschlagsvorr., um im Dampf schwebende Pechteilchen abzuscheiden. Die Niederschlagselektrode wird zur Abführung der Abscheidungen mit geschmolzenem Teer oder Pech berieselt. (**A. P. 1 944 523** vom 4/12. 1928, ausg. 23/1. 1934.) DERSIN.

Louis Boulanger und **Fernand Emsens**, Belgien, *Spalten von Tieftemperatur- und Schieferteeren*, die mit Ozon, z. B. 20 g Ozon auf 1 t, vorbehandelt u. mit Kalkmilch gewaschen u. getrocknet sind. Die Teere werden abgedampft, die Dämpfe überhitzt u. bei etwa 800° gespalten. Die Spaltdämpfe werden zunächst soweit gekühlt, daß die Phenole kondensieren, dann mit einem unter Druck stehenden Gemisch von Ozon u. NO behandelt, wobei die S-Verbb. in l. Prodd. u. die restlichen Phenole in Bzl. übergeführt werden. Die Spaltdämpfe werden dann über ein Gemisch von Kalk u. Magnesia u. dann durch eine K_2CO_3-Lsg., zwecks Raffination, geführt. (**F. P. 761 056** vom 23/9. 1933, ausg. 10/3. 1934. E. Prior. 4/8. 1933.) K. O. MÜLLER.

Thomas F. Knoles, Woodsboro, Tex., *Entwässern von Rohölen.* Das aus der Erde kommende Rohöl fließt durch eine lange röhrenförmige, mit einem Rückschlagventil ausgerüstete Kammer, die mit mehreren Querverbb. mit einem parallel zur Kammer laufenden Austrittsrohr verbunden ist. Die Querverbb. sind mit steigend größeren Düsen ausgerüstet, derart, daß an der Öleintrittsstelle nur Gas in die Austrittsleitung treten kann. Dadurch, daß das Öl unter hohem Gasdruck in die Kammer eintritt, sollen sich Gasräume bilden, die eine Durchwirbelung der Ölemulsion hervorrufen, wodurch die Emulsion gebrochen wird. Das sich abscheidende W. wird unten aus der Kammer abgezogen. (**A. P. 1 939 988** vom 11/6. 1931, ausg. 19/12. 1933.) K. O. MÜLLER.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Lyman C. Huff**, Chicago, Ill., V. St. A., *Ölerhitzer.* Das zu spaltende Öl, das zuerst durch Rohre im Gegenstrom zu den h. Verbrennungsgasen durch Konvektionswärme erhitzt wird, ist in Teilströme zerlegt, von

denen der eine in der Verbrennungskammer durch an der Decke angeordnete Rohre, u. der andere durch an der Seitenwand der Verbrennungskammer angeordnete Rohre, die beide von den h. Verbrennungsgasen bei dem Übertritt in die nachgeschaltete Heizkammer direkt durch Strahlung erhitzt werden, geleitet wird. Die beiden Teilströme werden dann wieder vereinigt. Durch die Anordnung der Rohre, sowie die wirbelnde Bewegung der Verbrennungsgase in der Brennkammer, soll eine besonders wirksame Temp.-Einstellung erreicht werden. (**A. P. 1 901 970** vom 27/9. 1930, ausg. 21/3. 1933.) K. O. MÜLLER.

William G. Leamon, New York, N. Y., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen.* Bei einem Verf. zur Wärmebehandlung von Mineralölen, bei dem die Öle sowohl durch Konvektion als auch durch Strahlung erhitzt werden, vollzieht sich die Temp.-Regulierung in der Konvektionszone durch die Menge der h. Verbrennungsgase, die aus der anschließenden Brennkammer kommen, während getrennt u. unabhängig die Endtemp. der Strahlungszone durch Einstellung der Temp. in der Brennkammer geregelt wird, ohne dabei die Endtemp. der in der Konvektionszone erhitzten Öle zu beeinflussen. Dadurch soll es möglich sein, in demselben Ölerhitzer das zu spaltende Öl in der einen Zone zu verdampfen u. in der anderen Zone in der Dampfphase zu spalten. (**A. P. 1 933 020** vom 17/9. 1928, ausg. 31/10. 1933.) K. O. MÜLLER.

Gyro Process Co., Detroit, Mich., übert. von: **Malcolm H. Tuttle**, New Rochelle, N. Y., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen.* Die aus einer Dampfphasenspaltanlage kommenden Spaltprodd. werden zwecks schneller Abkühlung mit Öldämpfen in Berührung gebracht. Diese Öldämpfe werden durch Verdampfen von KW-stoffölen unter möglichster Vermeidung von Spaltung gewonnen. (**A. P. 1 948 872** vom 8/4. 1929, ausg. 27/2. 1934.) K. O. MÜLLER.

Panhandle Refining Co., übert. von: **Willis F. Sims** und **Venus U. Cloer**, Wichita Falls, Tex., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen.* Die zu spaltenden Öle werden in Röhren unter Druck erhitzt u. in einen unter geringerem Druck als Atmosphärendruck stehenden Verdampfer geleitet, aus dem die Dämpfe in unter noch geringerem Druck stehende Spaltrohre abgezogen werden. Die Spaltprodd. werden unter dem gleichen geringen Druck fraktioniert kondensiert. (**A. P. 1 948 890** vom 16/2. 1928, ausg. 27/2. 1934.) K. O. MÜLLER.

Sinclair Refining Co., New York, N. Y., übert. von: **Harry L. Pelzer**, Highland, Ind., V. St. A., *Spalten in der Dampfphase.* Bei einem Verf., bei dem Öle in Röhren u. Spaltkammern in der Dampfphase gespalten werden, fließt in den Röhren das Öl im Gegenstrom zu kühleren Heizgasen, in den Spaltkammern aber, in denen die Dämpfe längere Zeit auf Spalttemp. gehalten werden, im Gleichstrom zu heißeren Heizgasen. (**A. P. 1 949 655** vom 13/6. 1927, ausg. 6/3. 1934.) K. O. MÜLLER.

Texas Co., New York N. Y., übert. von: **Harris A. Smith**, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Spalten in der Dampfphase.* Öl wird zusammen mit Rücklauf in Röhren u. Spaltkammern gespalten. Der Rückstand aus der Spaltkammer wird in einen unter geringerem Druck stehenden Verdampfer eingeleitet. Die Dämpfe aus diesem werden in einen Dephlegmator geführt. Das dort entstehende Kondensat wird wieder erhitzt u. in einem Abscheider vom Unverdampften befreit. Die Dämpfe werden zusammen mit den Dämpfen aus dem Dephlegmator in der Dampfphase gespalten. Der Rückstand dieser Spaltung gelangt in den Verdampfer. (**A. P. 1 949 029** vom 27/6. 1930, ausg. 27/2. 1934.) K. O. MÜLLER.

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag, Holland, *Verfahren zur Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen*, bei dem das Öl zunächst in einem Röhrenerhitzer unter starker Bewegung bei möglichst hoher Temp. u. dann in einer wärmeisolierten, nicht beheizten Spaltkammer gespalten wird, aus der das gesamte Gut einem Verdampfer zugeführt wird, dad. gek., daß das Öl in der Spaltkammer mit Hilfe mechan. Mittel stark bewegt wird. (**D. R. P. 596 244** Kl. 23 b vom 10/9. 1927, ausg. 28/4. 1934. A. Prior. 23/9. 1926. **Holl. PP. 29 661** vom 19/9. 1927, ausg. 15/5. 1933. A. Prior. 23/9. 1926 u. **30 484** vom 19/9. 1927, ausg. 15/8. 1933. A. Prior. 23/9. 1926.) K. O. MÜLLER.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Lyman C. Huff**, Chicago, Ill., V. St. A., *Druckwärmespaltung.* Öl wird in Röhren u. Spaltkammer gespalten. Der Rückstand aus der Spaltkammer gelangt in einen unter geringerem Druck stehenden Verdampfer. Die dabei entstehenden Dämpfe werden fraktioniert kondensiert. Das höchstsd. Kondensat dient zum Abkühlen des aus den Spaltröhren der Spaltkammer zuströmenden Spaltprodd. (**A. P. 1 948 713** vom 10/11. 1930, ausg. 27/2. 1934.) K. O. MÜLLER.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Lyman C. Huff**, Chicago, Ill., V. St. A., *Druckwärmespaltung.* Öl wird in Röhren u. Spaltkammern gespalten. Die Dämpfe aus der Spaltkammer werden fraktioniert kondensiert; der Rückstand wird in einen unter geringerem Druck stehenden Verdampfer geleitet. Das Kondensat aus den den Verdampfer verlassenden Dämpfen wird zusammen mit dem höher sd. Kondensat aus den Spaltdämpfen in die aus den Spaltröhren kommenden h. Spaltprodd. vor deren Eintritt in die Spaltkammern eingeleitet, um die Spaltprodd. abzuschrecken. Als Ausgangsöl zum Spalten dient der Rücklauf der Fraktionierkolonne. (**A. P. 1 948 714** vom 15/11. 1930, ausg. 27/2. 1934.) K. O. MÜLLER.

Universal Oil Products Co., übert. von: **G. Egloff**, Chicago, Ill., V. St. A., *Druckwärmespaltung.* Frischöl wird im Dephlegmator u. im unteren Teil der Spaltkammer vorgewärmt u. dann wahlweise in irgendeinen Teil oder am Ende der Spaltröhren, in denen der Rücklauf gespalten wird, eingeleitet. (**A. P. 1 949 460** vom 3/3. 1931, ausg. 6/3. 1934.) K. O. MÜLLER.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Jacque C. Morrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen.* Rücklauföl aus der Fraktionierkolonne wird in Röhren u. Spaltkammer gespalten. Der Rückstand aus der Spaltkammer gelangt in eine unter geringerem Druck stehende Verkokungskammer (Verdampfer), in dem er verkokt wird. Ein Teil der dabei entstehenden Dämpfe wird in der Dampfphase gespalten u. unten in die Verkokungskammer, zwecks Unterstützung der Verkokung eingeleitet, während der andere Teil in den Dephlegmator für die Spaltdämpfe gelangt. (**A. P. 1 949 486** vom 4/4. 1932, ausg. 6/3. 1934.) K. O. MÜLLER.

Aktiebolaget Separator Nobel, Schweden, *Raffination.* Bei der ununterbrochenen Behandlung von Mineralölen mit H_2SO_4 unter Verwendung von Zentrifugen werden an verschiedenen Stellen des Mischbehälters, der Rohrleitungen usw. Entlüftungsvorr. zur Entfernung der vorhandenen oder während der Raffination entstehenden Gase angeordnet. (**F. P. 761 713** vom 6/10. 1933, ausg. 26/3. 1934.) K. O. MÜ.

Patco, Inc., übert. von: **Walter S. Baylis**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Raffination von Ölen.* Bzn.- oder Öldämpfe werden mittels einer Pumpe unter Druck gesetzt u. dann mit pulverförmiger Bleicherde gemischt, die von den Dämpfen mitgerissen wird u. mit diesen aufwärts durch ein Reaktionsgefäß in einen elektr. Staubabscheider gelangt. (**A. P. 1 949 673** vom 2/5. 1927, ausg. 6/3. 1934.) K. O. MÜLLER.

Union Oil Co. of California, Los Angeles, Cal., übert. von: **Ulric B. Bray**, Palos Verdes Estates, Cal., V. St. A., *Raffination von Ölen.* Aus Ölen wird Asphalt mit Hilfe von verflüssigten KW-stoffgasen, z. B. Propan, ausgefällt. Der Asphalt wird dann mit frischen verflüssigten KW-stoffgasen ausgewaschen u. das dabei erhaltene Gemisch von Propan u. Öl zur Asphaltfällung benutzt. (**A. P. 1 949 989** vom 7/7. 1930, ausg. 6/3. 1934.) K. O. MÜLLER.

Standard Oil Co. of California, San Francisco, übert. von: **Arthur L. Lyman**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen.* Zu 1 Gallon des zu raffinierenden Öles wird 1—$1^1/_2$ Pfund H_2SO_4 von 66° Bé auf einmal unter Rühren zugegeben, wodurch sich ein körniger Schlamm abscheiden soll. Das Öl wird zwecks Entfernung des abgeschiedenen Säureschlamms durch eine Bleicherdeschicht filtriert u. dann nochmals mit Erde entfärbt. (**A. P. 1 818 488** vom 6/10. 1926, ausg. 11/8. 1931.) K. O. MÜLLER.

Hans Mairich, Berlin-Steglitz, *Herstellen eines Brenngemisches für Brennkraftmaschinen* unter Verwendung von Knallgas, dad. gek., daß — 1. der für den Betrieb zur Verwendung kommende Brennstoff vor seinem Eintritt in die Ladeluft mit Knallgas in Verb. gebracht wird, dergestalt, daß sich mit Knallgas ummantelte Brennstoffteilchen bilden, die dann entsprechend den jeweiligen Betriebserfordernissen der Brennkraftmaschinen (Vergaser oder Motoren mit Brennstoffeinspritzung) in bekannter Weise dem Luftladevolumen zugesetzt werden, — 2. der Brennstoff in einer Knallgasatmosphäre zerstäubt wird ohne Ggw. atmosphär. Luft. — Bei den mit Knallgas umlagerten Brennstoffteilen soll zuerst der Knallgasmantel entzündet werden, der infolge seiner schnellen u. h. Verbrennung eine intensive Entflammung des Brennstoffkernes bewirkt. Das zur Zerstäubung dienende Knallgas soll in einer dem Motor angegliederten elektr. Zersetzungsanlage erzeugt werden. (**D. R. P. 596 483** Kl. 46 c vom 22/3. 1931, ausg. 7/5. 1934.) DERSIN.

O. A. Maunula und **W. R. Rowland**, Clatsop, Ore., V. St. A., *Filtrieren von für Verbrennungskraftmaschinen, insbesondere Dieselmotore bestimmtem Öl.* Die Filterhülse besteht aus zwei konzentr. Metalldrahtzylindern. Das Filtermaterial ist in

Bandform zwischen diesen Zylindern angebracht. Das Band ertreckt sich vertikal durch die ganze Länge des Zylinders u. nimmt nach dem Zusammenpressen einen keilförmigen Querschnitt an, wodurch die inneren, näher an der gemeinsamen Achse gelegenen Teile eine größere D. als die äußeren Teile erhalten. (**Schwed. P. 75 087** vom 17/3. 1930, ausg. 23/8. 1932.) DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schmieröl.* Kautschuk, Polymerisationsprodd. von Olefinen, wie *Isobutylen*, *Polystyrol* oder künstliche oder natürliche Harze usw., werden zwecks Depolymerisation auf 100 bis 150° erhitzt. Dabei können die angeführten Stoffe in hochsd. Lösungsmm., wie Mineralölen oder Cyclohexan gel. sein, auch können Stoffe wie Äthylenchlorid, Benzaldehyd, Phenol usw. zugegen sein. Das depolymerisierte Behandlungsgut wird dann in Ggw. von im Rk.-Raum fest angeordneten Katalysatoren, wie Oxyden oder Sulfiden der Metalle der 6.—8. Gruppe des period. Systems allein oder in Mischung, bei 100—300° u. Drucken von 100—200 at hydriert. Man erhält Schmieröle bzw. zur Verbesserung von Schmierölen dienende Öle. (**F. P. 761 252** vom 10/8. 1933, ausg. 15/3. 1934. D. Prior. 23/8. 1932.) K. O. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schmieröle.* Zur Herabsetzung des Stockpunktes u. zur Erhöhung des Viscositätsindexes werden den Schmierölen O_2 enthaltende u. hoch polymerisierte *Vinylverbb.*, z. B. Polyvinyläther von Fettsäuren, zugesetzt. Es sind genannt: *Vinylester der Stearinsäure*, *Octadecyl-Polyvinylester* u. *Butyl-Polyvinylester* u. dgl. Die Polymerisation der Vinylverbb. kann auch erst in Ggw. des Mineralöls stattfinden. (**F. P. 761 530** vom 4/10. 1933, ausg. 21/3. 1934. D. Priorr. 11/10. u. 11./12 1932.) K. O. MÜLLER.

Continental Oil Co., übert. von: **Bert H. Lincoln** und **Alfred Henriksen**, Ponca City, Okla., V. St. A., *Schmieröl*, bestehend aus einer Mischung eines KW-stofföls u. 0,1—3% eines Kondensationsprod., das durch Kondensation von 2 halogenierten Fettsäuren, wie Ölsäure, Fettsäure, Leinölsäure, Ricinolsäure oder Naphthensäure oder deren Ester, mit Hilfe eines alkal. Kondensationsmittels, wie Na(OH) erhalten wird. (**A. P. 1 939 994** vom 25/7. 1932, ausg. 19/12. 1933.) K. O. MÜLLER.

Continental Oil Co., V. St. A., *Schmieröle* mit hohem Schmierwert, die sich besonders für hochbelastete Lager eignen, werden dadurch erhalten, daß man Schmierölen ein Chlorierungsprod. von oxydiertem Mineralöl oder von Fettsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure oder Palmitinsäure, oder von Kondensationsprodd. von Fettsäuren oder von fetten Ölen, bzw. von Fettsäuren mit *Diphenylenoxyd* oder *Naphthalin* oder von Äthyl- oder Butyl- u. dgl. Ester von Fettsäuren zusetzt. Der Cl-Geh. des zugesetzten chlorierten Prod. soll zweckmäßig oberhalb 5% liegen. (**F. P. 761 243** vom 27/7. 1933, ausg. 14/3. 1934.) K. O. MÜLLER.

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij, Holland, *Schmieröle.* Ungesätt. KW-stoffe enthaltende Dampfphasenspaltprodd. werden vor der Polymerisation zu synthet. Schmierölen, zwecks Vorreinigung, mit geringen Mengen, z. B. 1—2%, $AlCl_3$ bei mindestens 60° behandelt u. von dem entstandenen Schlamm befreit. (**F. P. 761 417** vom 2/10. 1933, ausg. 19/3. 1934. Holl. Prior. 3/10. 1932.) K. O. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Stockpunktserniedriger.* Den viscosen Schmierölen wird zwecks Herabsetzung des Stockpunktes das Kondensationsprod. einer Chlorcarbonsäure mit einem oberhalb von 200 liegenden Mol.-Gew. in Mengen von nicht mehr als 10% zugesetzt. Die Kondensation wird in Ggw. von Aromaten u./oder Olefinen durchgeführt. Stearinsäure wird bei 80° mit Thionylchlorid in *Chlorstearinsäure* überführt. 100 Teile dieser Säure werden in 100 Teilen Leuchtöl gel. u. nach Zugabe von 20 Teilen Naphthalin u. 7 Teilen $AlCl_3$ während 24 Stdn. auf 30° u. während 1—2 Stdn. auf 90° erhitzt. Das Kondensationsprod. wird abgeschleudert u. im Vakuum dest. Als Dest.-Rückstand erhält man 85 Teile einer wachsähnlichen M., von der 0,5% einem deutschen Maschinenöl zugegeben, den Stockpunkt dieses Öles von 0° um ungefähr 25° erniedrigt. 2 weitere Beispiele. (**F. P. 754 456** vom 18/4. 1933, ausg. 8/11. 1933. D. Prior. 20/4. 1932. **E. P. 407 956** vom 17/8. 1932, ausg. 26/4. 1934.) K. O. MÜLLER.

Shell Development Co., San Francisco, Cal., V. St. A., übert. von: **Ian Noorduyn**, Willemstad, Curacao, Holland, *Raffination von Schmierölen.* Bei der trockenen Raffination von Schmierölen werden diese nach Behandlung mit Bleicherde bei Tempp. von 90° mit 10—50 Vol.-% einer sd. 0,1—1%ig. NaOH-Lauge gewaschen u. dann mit h. W. nachgewaschen. (**Can. P. 311 332** vom 17/6. 1929, ausg. 12/5. 1931.) K. O. MÜLLER.

Gustave Labourse, Frankreich, *Bitumenemulsionen.* Verbesserung der nach

F. P. 756 535 hergestellten Bitumenemulsionen durch Zusatz von 10 bis 50% Pech- oder Asphaltpulver. Die Emulsionen werden hierdurch viscoser, haftfähiger u. leichter trocknend. (**F. P. 43 252** vom 1/10. 1932, ausg. 17/4. 1934. **Zus. zu F. P. 756 535; C. 1934. I. 1921.**) HOFFMANN.

Gas Light & Coke Co., Donald George Murdoch, London, **William Gordon Adam**, Loughton, und **Francis Martin Potter**, Leytonstone, England, *Herstellung von Straßenteer.* Pech wird bis zur Zerstörung der Teersäuren erhitzt u. hierauf mit einem Öl (Kreosotöl), welches nur geringe Mengen Teersäuren, Teerbasen oder Naphthalin enthält, vermischt. Der M. können noch bituminöse Stoffe zugesetzt werden. (**E. P. 408 275** vom 3/8. 1932, ausg. 3/5. 1934.) HOFFMANN.

Soc. de Recherches et de Perfectionnements industriels, Frankreich, *Herstellung von Teer-Bitumenmischungen für Straßenbauzwecke.* Teer wird mit gepulvertem Bitumen vermischt, worauf die M. auf etwa 100° erhitzt wird, um das Bitumen zur Lsg. zu bringen. Dem Bitumen können vor dem Vermischen mit dem Teer gebräuchliche Füllstoffe zugesetzt werden. (**F. P. 762 692** vom 9/1. 1933, ausg. 16/4. 1934.) HOFFM.

Max Singer und **Émile Claret**, Frankreich, *Herstellung einer Straßenbaumasse* durch Vermischen von Bitumen mit einer Kollodiumlsg. u. gebräuchlichen Füllstoffen. (**F. P. 762 733** vom 13/1. 1933, ausg. 16/4. 1934.) HOFFMANN.

Émile Ingold, Frankreich, *Herstellung einer bituminösen Masse für Straßenbauzwecke* durch Vermischen von Portlandzement mit Petrolpech u. dest. Teer bei etwa 150°. (**F. P. 762 597** vom 19/10. 1933, ausg. 13/4. 1934.) HOFFMANN.

Fritz Rosendahl, Steinkohlenteer. Dresden u. Leipzig: Steinkopff 1934. (204 S.) 8°. = Technische Fortschrittsberichte. Bd. 32. M. 13.—; geb. M. 14.—.

Gas engineers' handbook. Prepared by Gas Engineers' Handbook Ctte. of the Pacific Coast Gas Assoc., San Francisco, California. London: Mc Graw-Hill 1934. (1027 S.) 8°. 42 s.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

F. Stather und **H. Herfeld**, *Beiträge zur Kenntnis der Salzkonservierung tierischer Haut. Untersuchungen zum Konservierungsprozeß.* I. Vff. untersuchten die Wrkg. von NaCl bei der Konservierung frischer unveränderter Rohhaut, u. zwar arbeiteten sie einmal mit NaCl-Lsgg. von 1, 2, 4, 8 u. 16% sowie von 5, 10, 20 u. 30%. Die einzelnen Unters.-Reihen wurden ohne u. mit Zusatz von Toluol durchgeführt, um aus den in Lsg. gegangenen Hautbestandteilen bzw. Abbauprodd. die NaCl-Wrkg. allein u. aus der Differenz der Wrkgg. die Bakterienwrkg. allein zu erfassen. Vff. bestimmten in gewissen Abständen den Gesamt-N, koagulierbaren u. nichtkoagulierbaren N, u. stellten fest, daß die Wrkg. von NaCl auf die Hauteiweißstoffe im wesentlichen in einem Herauslösen H_2O-l. Albumine, sowie neutralsalzlöslicher Globuline u. Mucine besteht. Bei höherer Temp. werden auch H_2O- u. neutralsalzunl. Eiweißstoffe angegriffen u. gel. Bei Salzkonzz. von 4—8% nimmt die lösende Wrkg. von NaCl für Albumine, Globuline u. Mucine zu u. dann allmählich ab. In gleicher Weise wird die hautsubstanzabbauende Wrkg. von NaCl mit zunehmender Konz. geringer. Die sich während der Konservierung bildenden Mikroorganismen bewirken nicht nur einen Abbau der H_2O- u. neutralsalzlöslichen Eiweißstoffe, sondern auch einen Angriff u. Abbau der unl. Hautproteine, der durch Temp.-Erhöhung stark begünstigt wird. Mit zunehmender NaCl-Konz. wird die Mikroorganismenentw. stark gehemmt u. bei 30%ig. NaCl-Lsg. weitgehend, aber nicht vollständig unterbunden. Durch Zusatz geringer Mengen alkal. Stoffe wird die lösende u. hydrolysierende Wrkg. von NaCl, sowie der durch Mikroorganismen hervorgerufene proteolyt. Abbau erhöht. Der Zusatz größerer Mengen alkal. Stoffe u. Zugabe von sauren Stoffen verringert beide (ausführliche Tabellen). (Collegium **1934**. 166—80. Freiberg/Sa., Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie.) MECKE.

P. Huc, *Über die Konservierung von entwollten Schafsblößen.* Vf. empfiehlt die entwollten Blößen vor dem Trocknen in einem Bad von Natriumbisulfit kurz zu behandeln, da dadurch die Blößen sich später leicht aufweichen lassen. (Halle aux Cuirs (Suppl. techn.) **1934**. 109—10. 20/5. Mazamet.) MECKE.

Madge E. Robertson, **R. H. Marriott** und **F. E. Humphreys**, *Die Verwendung von Natriumfluorid bei der Häutekonservierung.* Der 1. Teil dieser Arbeit ist ident. mit der im C. **1933**. I. 1390 ref. Arbeit. Im 2. Teil untersuchen Vff. den Geh. an NaF in Gelatine, die aus mit einem Konservierungssalz unter Zusatz von NaF konservierten

Rohhäuten hergestellt ist, u. stellen fest, daß diese Gelatine nicht mehr Fluorid enthält als Gelatine, die aus Rohmaterial gewonnen ist, das nicht mit Fluorid behandelt war. Vff. geben eine ausführliche analyt. Vorschrift zur Best. geringer Mengen Fluorid. Das Fluorid wird durch Titration mit $Th(NO_3)_4$ unter Zusatz von Zirkoniumalizarinsulfonat als Indicator bestimmt. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**. Trans. 83—89. 23/3. 1934. British Leather Manufacturess Research Association, London.) MECKE.

S. W. Calver, *Untersuchung über die entkälkende Wirkung von Salz-, Essig- und Borsäure.* Vf. verglich die entkälkende Wrkg. von HCl, Essigsäure u. Borsäure an mit gesätt. Kalkwasser behandelten Hautstücken. Um diese auf ein bestimmtes p_H zu bringen, verbrauchte Vf. bei HCl am wenigsten u. bei Borsäure am meisten Säure. Bei Borsäure konnte Vf. den p_H-Wert nur bis auf ca. 9 herabsetzen u. verbrauchte mehr als die 6fache Menge Säure im Vergleich mit den beiden anderen Säuren. Wenn die Hautstücke mit 1 Äquivalent Säure auf 1 Äquivalent Kalk behandelt u. nicht gewaschen waren, war die Asche um 39% bei Borsäure (als 3 bas. ber.), um 74% bei Essigsäure u. um 81% bei HCl zurückgegangen. Bei Anwendung von mehr Säure ging die Asche bei HCl um 95% u. bei Essigsäure um 89% zurück. Mit 1 Mol Borsäure konnte die Asche auf 45% herabgedrückt werden. Wenn die Hautstücke nach dem Entkälken gewaschen wurden, nahm die Asche erneut ab. Bei Entkälkung bis zu $p_H = 9,4$ u. nachträglichem Waschen wurde 1 Mol Borsäure auf 1 Äquivalent Kalk verbraucht u. die Asche zu 81% entfernt gegenüber 0,63 Mol Essigsäureverbrauch bei 75% Ascheentfernung u. 0,60 Mol HCl-Verbrauch bei 76% Ascheentfernung. Die Kosten für Essigsäure u. Borsäure sind ungefähr gleich u. ca. 6-mal so hoch wie die Kosten für HCl bei der Entkälkung mit obigen Mengen Säure. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **18**. 266—75. Mai 1934.) MECKE.

W. R. Atkin und **E. Chollet**, *Vergleich der Kalialaungerbung mit der Chromalaungerbung.* Trotz erheblicher gemeinsamer Eigg. des gewöhnlichen u. des Cr-Alauns beruhen ohne Zweifel die Verschiedenheiten in der Gerbwrkg. auf dem nicht gleichartigen Verh. des gewöhnlichen u. des Cr-Alauns gegenüber Alkali. Gewöhnlicher Alaun kann nur in geringem Maß mit Alkali bas. gemacht werden, da sehr bald bas. Al-Salz ausgefällt wird. Dagegen kann der Cr-Alaun weitgehend bas. gestellt werden, weil sehr leicht Cr-Komplexe gebildet werden, die eine wichtige Rolle bei der Gerbung spielen. (Cuir techn. **23**. (27.) 142—44. 15/5. 1934. Leeds, Univ.) MECKE.

A. Küntzel, **R. Kinzer** und **E. Stiasny**, *Über die Beziehungen zwischen Chrombrühenkonzentration und Chromaufnahme durch die Haut. Beiträge zum Verständnis der Chromgerbung.* XIX. (XVIII. vgl. C. **1934**. I. 2865.) Vff. bestätigen die von BALDWIN, THOMAS, GUSTAVSON u. a. gefundene Gesetzmäßigkeit bei der Cr-Aufnahme aus bas. Cr-Sulfatbrühen steigender Konz. Die von SCHULTZ aufgestellte Totgerbungstheorie widerlegten Vff. auf Grund ihrer Unterss. Ebenso wurde eine Erklärung des Maximums der Cr-Aufnahme durch Änderung von Ladungsgröße u. Ladungssinn der in Cr-Brühen steigender Konz. vorhandenen Cr-Komplexe widerlegt. Das Maximum in der Cr-Aufnahme erfolgt sowohl bei Brühen mit kation. wie mit anion. Cr-Komplexen. Die Cr-Aufnahmekurve hat nur dann einen aufsteigenden u. absteigenden Ast, wenn in den Cr-Brühen ein genügender Neutralsalzgeh. vorhanden ist. Neutralsalzfreie Cr-Sulfatbrühen zeigen bei wachsender Cr-Konz. eine stetig steigende Cr-Aufnahme. Das ausgeprägte Maximum in der Cr-Aufnahmekurve höher bas. Cr-Sulfatbrühen ergibt sich durch den größeren Neutralsalzgeh. dieser Brühen, der beim Basischmachen mit Na_2CO_3 entsteht. Bei Cr-Chloridbrühen tritt ein derartiges Maximum nicht auf, da erst bei 3 Mol NaCl/l ein Einfluß des Neutralsalzzusatzes im Sinne der Cr-Aufnahmeherabsetzung eintritt. Vff. erklären die Herabsetzung der Cr-Aufnahme mit wachsendem Neutralsalzgeh. der Brühe als Pickelwrkg., die sich in einer Dehydratisierung der Hautsubstanz äußert u. die bei Sulfatpickeln stärker als bei Chloridpickeln auftritt. Eine Dehydratisierung muß die Cr-Aufnahme herabsetzen, da die Hautsubstanz Cr-Salze nur im hydratisierten Zustand binden kann (ausführliche Kurven u. Tabellen). (Collegium **1934**. 213—25. Mai. Institut für Gerbereichemie, Techn. Hochschule Darmstadt.) MECKE.

Fritz Stather, *Lederfehler und ihre Ursachen.* Kurze Übersicht über die häufigsten Lederfehler u. ihre Ursachen. (Chemiker-Ztg. **58**. 253—55. 28. März 1934. Freiberg i. S., Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie.) MECKE.

O. A. Hougen, *Beitrag zur Trocknung von Chromleder.* Vf. hat folgende Formel für die Ledertrocknung entwickelt: $d\,W/d\,\Theta = -(0{,}282/L)\cdot G^{0,60}\,W\,\Delta\,H$ ($W = H_2O$-Geh. des Leders, G = Luftgeschwindigkeit = kg Luft für Quadratmeter pro Min.,

Θ = Zeit in Min., ΔH = relative Luftfeuchtigkeit). Ferner untersuchte Vf. die Trocknungsdauer, die günstigste Länge des Trockenkanals, das Optimum der Luftgeschwindigkeit u. die wirtschaftlichste Art der Luftzirkulation (ausführliche Tabellen u. Kurven). (Ind. Engng. Chem. **26**. 333—39. März 1934. University of Wisconsin.) MECKE.

John Arthur Wilson, *Eine neue Entwicklung auf dem Gebiet des Fettlickers für Chromleder.* Vf. hat einen Fettlicker entwickelt, der im Gegensatz zu den bis jetzt üblichen Fettlickern auch in das Innere des Leders eindringt. Dieser Licker enthält 3,18% phosphorylierte Ricinolsäure u. 16,91% sulfonierte Ricinolsäure bei 76,91% Gesamtfett u. 14,81% H_2O. Bei Anwendung dieses Lickers an Kalbleder schrumpft das Leder nicht so viel, so daß ein erheblicher Flächengewinn erzielt wird ohne Dickenabnahme des Leders. Gleichzeitig wird der Narben viel zarter. Die Mastfalten verschwinden weitgehend. Die H_2O-Aufnahme ist größer, so daß es beim Tragen als Oberleder angenehmer ist. Ebenso ist die Reißfestigkeit erhöht. (Hide and Leather **87**. Nr. 20. 30—35. 19/5. 1934.) MECKE.

—, *Das Fetten des Chromlederes unter Anwendung von Mineralölen.* Fettungsgemische unter vorwiegender Benutzung von Mineralölen werden angegeben. Als Beispiel sei genannt: Sulfitierter Tran 1%, Spindelöl 1%, Naphthenseife 1% (vom Falzgewicht). (Leder- u. Schuhwarenind. d. S.S.S.R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S.S.S.R.] **1932**. 199.) L. KEIGUELOUKIS.

C. Riess und **A. Papayannis**, *Untersuchungen über die Säurereste im Chromleder.* Bei der Gerbung mit maskierten Cr-Brühen u. Glucosebrühen werden anion. Reste der zugesetzten maskierenden Stoffe bzw. organ. Säurereste aus den Glucosebrühen von der Hautsubstanz unauswaschbar gebunden. Ihre Menge nimmt mit der Neigung der anion. Reste zur Komplexbldg. zu. Aus mit Na_2CO_3 in der Kälte bas. gemachten Cr-Brühen wird von der Hautsubstanz CO_2 unauswaschbar gebunden. Ebenso ist dies der Fall beim Neutralisieren des Leders mit Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$. Die in der Ledersubstanz enthaltenen Carbonatokomplexe erwiesen sich als sehr beständig. Beim Neutralisieren von Cr-Leder findet neben der Basizitätserhöhung des Cr-Salzes in der Faser ein Austausch der H_2SO_4 gegen die Anionen des Neutralisationsmittels statt. Bei der Best. der Säurereste in den gegerbten Proben leistete die Formol-NH_3-Methode gute Dienste. Zur Best. der CO_2 in der Ledersubstanz wurde die für Cr-Brühen ausgearbeitete Formol-$BaCl_2$-Methode mit Erfolg angewandt (ausführliche Tabellen u. Kurven). (Collegium **1934**. 226—46. Mai. Institut für Gerbereichemie Techn. Hochschule Darmstadt.) MECKE.

P. Gillot und **Y. Tucakov**, *Beitrag zum Studium einiger Gerbstoffe.* Vff. isolierten u. untersuchten die Gerbstoffe von Potentilla Tormentilla Nech, Quercus sessiliflora SM, Geranium pratense L. u. Geranium silvaticum L. Durch Oxydation ihrer Tannoforme mit einer Mischung aus $Na_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 + $AgNO_3$ stellten sie den Geh. an Katechingerbstoffen fest u. fanden für Potentilla Tormentilla 99% bzw. 92% je nach ihrem Standort, für Quercus sessiliflora 74%, für Geranium silvaticum 51,4% u. für Geranium pratense 19% Katechingerbstoff bezogen auf 100 Teile Gerbstoff. Auf Grund der Ergebnisse der Oxydation der Gerbstoffrote mit obigem Oxydationsgemisch ziehen Vff. den Schluß, daß die Gerbstoffrote nicht durch Oxydation, sondern durch Dehydratation oder Kondensation aus diesen Gerbstoffen gebildet werden. (Bull. Sci. pharmacol. **41**. (36.) 257—64. Mai 1934.) MECKE.

A. Chomutow, *Anwendung von Sulfonsäuren für die Sulfitierung des Eichenholzextraktes.* Eichenholzextrakt wurde 6 Stdn. mit 10% eines Gemisches der Na-Salze von α- u. β-Naphthalinsulfosäure (auf das Trockengewicht des Extraktes bezogen) sulfitiert u. noch 1 Stde. mit 2% Bisulfit behandelt. Er war dann in allen Konzz. sowie auch in analysenstarker Lsg. ll. u. sein Gerbstoffgeh. war um 3% gestiegen. Vf. vermutet, daß auch die Löslichkeitseigg. der Gerbextrakte durch Verwendung von Sulfonsäuren bei ihrer Herst. verbessert werden könnten. (Leder- u. Schuhwarenind. d. S.S.S.R. [russ.: Koshewenno-obuwnaja Promyschlennost S.S.S.R.] **1932**. 242—43.) L. KEIGUELOUKIS.

XXIV. Photographie.

Lüppo-Cramer, *Ein neues Material zur Herstellung von Duplikatnegativen.* Die neue, „direkt positiv arbeitende" Schicht der Agfa gibt nach Belichten unter Negativ bei n. Entw. ein gutes Negativ (Solarisationsbild), seitenverkehrt, wenn nicht durch

den Träger belichtet, besonders bewährt zur Herst. von Duplikaten von Röntgennegativen u. von Positivvergrößerungen von Kinofilmpositiven. Die Schichten sind ohne Minderung der Gesamtempfindlichkeit opt. sensibilisierbar durch Bromid + Desensibilisatoren, die die Empfindlichkeit einer gewöhnlichen Negativplatte stark verringern. Bromacceptoren heben die Solarisation auf. (Photogr. Korresp. **70**. 33—35. März 1934. Jena, Inst. f. angewandte Optik.) ROEDERER.

K. Jacobsohn, *Zur Frage der Feinkornentwicklung von Kinofilmen.* In einer Besprechung der Veröffentlichungen von A. v. BARSY (C. **1934**. I. 3008) u. G. SCHWARZ (C. **1934**. I. 2078) u. an Hand von eigenen sensitometr. Unterss. kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß Feinkornentwickler eine weiche Abstufung u. somit feines Korn bei guter Ausentw. liefern, während man mit gewöhnlichem Entwickler dieselbe Abstufung u. Körnigkeit nur auf Kosten der Ausentw. bzw. nur bei starker Überbelichtung erreicht. (Fotografische Ind. **32**. 425—26. 4/4. 1934.) ROEDERER.

A. Seyewetz, *Über die Acetonentwickler zur Erzielung feinkörniger Bilder.* (Vgl. C. **1934**. I. 2078.) Vf. gibt zwei neue Rezepte für Feinkornentwickler an, die neben Na_2SO_3, KBr u. Aceton Hydrochinon (Entw.-Zeit 30′ bei 18°) oder Pyrogallol (Entw.-Zeit 11′ bei 18°) enthalten u. in gewissen Fällen dem Paraphenylendiamin-Feinkornentwickler überlegen sein können. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 870. April 1934.) ROEDERER.

H. Cuisinier, *Die Haltbarmachung der Entwickler und der Fixierbäder.* Vf. gibt verschiedene Vorschriften zur Herst. haltbarer, konzentrierter Vorratslsgg. von Entwicklern u. Fixierbädern (in 1, 2 oder 3 Lsgg.) für den Amateur an. (Rev. franç. Photogr. Cinématogr. **15**. 161—65. 1/6. 1934.) ROEDERER.

A. Seyewetz und **S. Szymson**, *Über die Oxydationsprodukte der phenolischen Entwickler bei der Entwicklung des latenten photographischen Bildes.* Der größte Teil dieser Arbeit ist bereits referiert (C. **1934**. I. 1971). Analoge Verss. mit *Pyrogallol* haben ergeben, daß die Oxydation mit AgBr die Bldg. der *Monosulfonsäure* nicht überschreitet. Das Na-Monosulfonat wirkt sehr schwach reduzierend auf AgBr, im Gegensatz zum Hydrochinonmonosulfonat. (Chim. et Ind. **31**. Sond.-Nr. 4 bis. 871—77. April 1934.) LINDENBAUM.

A. J. Bull, *Einige Notizen über Dreifarbenphotographie.* Histor. Übersicht über die Entw. der Farbenphotographie. (Photographic J. **74** (N. S. 58). 239—43. Mai 1934.) RÖLL.

H. M. Kellner, *Das Grünglasfilter, ein Universalfilter für orthochromatische und panchromatische Platten.* Das Filter aus massivem Grünglas absorbiert im Blau u. Violett u. im Rot. Es wirkt also auf orthochromat. Schichten wie ein gewöhnliches Gelbfilter, ohne daß seine Rotabsorption stört; bei panchromat. Schichten wirkt es außerdem als Kompensationsfilter gegen die übertriebene Rotempfindlichkeit. Seine Herst. aus Massivglas bietet gegenüber verkitteten Gelatinefiltern den Vorzug besserer Planparallelität u. vollständiger Lichtechtheit. (Bull. Soc. franç. Photogr. Cinématogr. [3] **21** (76). 60—61. März 1934.) RÖLL.

S. O. Rawling, *Farbfilter, mit besonderer Bezugnahme auf ihre Anwendung in der Photographie.* Nach einer Definition von Spektral- u. Körperfarben u. von Filtereigg. gibt Vf. die Farbenempfindlichkeitskurven der 3 Arten von Negativmaterial (unsensibilisiert, ortho- u. panchromat.) wieder u. belegt die Wrkg. verschiedener Gelb-, Grün- u. Rotfilter durch Reproduktion von Farbtafel- u. Landschaftsaufnahmen. Hinweis auf die gegensinnige Wrkg. ein u. desselben Filters: Orangefilter z. B. gibt Kontraststeigerung bei Wolkenaufnahmen (Kontrastfilter), Kontrastminderung bei Aufnahmen von polierten, gemaserten Holzoberflächen (Detailfilter). Farbtonrichtige u. kontrastrichtige Wiedergabe farbiger Gegenstände ist in einer Aufnahme nur als Kompromißlsg. zu erhalten u. wird am besten erzielt durch mehrere aufeinanderfolgende Belichtungen durch verschiedene Filter. (Photographic J. **74** [N. S. 58]. 295—305. Juni 1934.) ROEDERER.

W. B. Ferguson und **S. Read**, *Ein neues Reflexionsdensitometer.* Das zu messende Objekt u. eine Standardprobe werden durch dieselbe Lichtquelle unter einem Winkel von 45° beleuchtet u. durch einen Photometerwürfel gleichzeitig betrachtet. Die Lichtquelle ist auf der Verb.-Linie der beiden Objekte verschiebbar angebracht. Aus der jeweiligen Stellung der Lichtquelle bei Helligkeitsgleichheit der Vergleichsobjekte, die auf einer Skala abgelesen werden kann, ergibt sich durch einfache Rechnung die Aufsichtsdichte. (Photographic J. **74** (N. S. 58). 249—51. Mai 1934.) RÖLL.

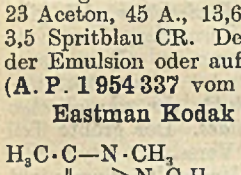
Thomas Mendelssohn, *Ein sensitometrisches Hilfsinstrument.* Als Ersatz für das

kostspielige Auswertegerät des DIN-Verf. wird eine selbstherstellbare „Differenzplatte" empfohlen, d. i. ein zur Hälfte belichteter, entwickelter u. fixierter Film mit einem Dichteunterschied der Hälften von 0,1, ausgemessen durch Kopieren unter einem Keil. Die „Differenzplatte" ist ferner verwendbar zur Unters. von Positivmaterial, zur Best. des „oberen Endes der Anpassungsfähigkeit", d. i. des Details 0,1 in den Schatten. Ergänzung der „Differenzplatte" durch einen Streifen mit der Dichtedifferenz 0,04 gegenüber dem unbelichteten Teil erlaubte außerdem die Best. des „Empfindlichkeitspunktes" (Detail 0,04 in den Lichtern) in Papieren. (Photographische Ind. **32**. 489. 25/4. 1934.) ROEDERER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Photographisches Papier*, 1. dad. gek., daß zur Erzielung eines hellen, das Licht zurückwerfenden Bildhintergrundes unterhalb der lichtempfindlichen Emulsion eine lichtdurchlässige opake Schicht, wie durchscheinendes Papier o. dgl., angeordnet ist, unter der sich eine glänzende Metallfolie befindet, — 2. daß die opake Zwischenschicht gefärbt ist. (**D. R. P. 596 246** Kl. 57 b vom 12/3. 1932, ausg. 28/4. 1934.) FUCHS.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Cyril J. Staud**, Rochester, N. Y., V. St. A, *Photographisches Material*. Der lichtempfindliche Film oder die Platte enthält einen Überzug aus Celluloseacetatphthalat (I). Die Zus. des Überzugs ist z. B. 6 (Teile) I, 23 Aceton, 45 A., 13,6 Äthoxyäthylalkohol, 9,1 Methoxyäthylalkohol, 1,5 Monacetin, 3,5 Spritblau CR. Der gegebenenfalls inaktin. gefärbte Überzug kann entweder auf der Emulsion oder auf der Rückseite des Trägers als Lichthofschutz angebracht sein. (**A. P. 1 954 337** vom 1/10. 1932, ausg. 10/4. 1934.) GROTE.

Eastman Kodak Co., übert. von: **Samuel E. Sheppard** und **Waldemar Vanselow**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Mittel zur Verhütung des Emulsionsschleiers*. Zur Stabilisierung beliebiger Halogensilberemulsionen verwendet man Thiopyrazolone oder deren Substitutionsprodd., die in einem Kohlenstoffatom, das demjenigen Kohlenstoffatom am nächsten liegt, an welchem der Schwefel haftet, Wasserstoff enthalten. Geeignet ist z. B. eine Verb. obenstehender Zus. (**A. P. 1 954 334** vom 4/1. 1933, ausg. 10/4. 1934.) FUCHS.



Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Photographien auf Aluminium und seinen Legierungen*. Eine *Al*-Platte wird an der Oberfläche auf chem. oder elektrolyt. Wege oxydiert bzw. in *Al-Phosphat* oder *Fluorid* umgewandelt. Diese Oxyd- oder Phosphatschicht dient als Haft- u. Bindemittel für lichtempfindliche Lsgg. (z. B. *Fe*- u. *Ag-Salze*), die unmittelbar ohne Bindemittel aufgetragen werden. Man tränkt z. B. eine als Elektrode in eine *Oxal-*, *Chrom-* oder *Phosphorsäurelsg.* getauchte u. elektrolyt. oxydierte *Al*-Platte mit einer Lsg. von $AgNO_3$ oder *AgCl*, trocknet, kopiert unter einem Negativ u. fixiert in bekannter Weise. Man kann zur Herst. von Halogensilberschichten die Platte zuerst in eine *Halogensalz-* u. dann in eine $AgNO_3$-Lsg. tauchen. Zur Herst. lichtempfindlicher Eisensalzschichten verwendet man in bekannter Weise eine Lsg., die 10% $FeCl_3$ u. 3% *Weinsäure* enthält. Das unter einem Diapositiv kopierte Bild erscheint nach der Entw. in *Gallus-* u. *Oxalsäure* als Positiv unmittelbar auf der *Al*-Schicht. Die Oxydschicht kann gefärbt werden. Für *Al* können *Al-Legierungen*, z. B. *Duraluminium*, verwendet werden. (**E. P. 407 830** vom 29/3. 1933, ausg. 19/4. 1934. D. Priorr. 30/6. u. 19/11. 1932, 9/2. 1933.) FUCHS.

Chemical and Research Corp., übert. von: **Donald K. Allison**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Behandlung belichteter photographischer Emulsionen*. Der belichtete u. entwickelte Film wird in Lsgg. behandelt, deren p_H-Wert annähernd auf den isoelektr. Punkt der Gelatine des Films gebracht ist. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, daß dem Waschwasser, das im allgemeinen einen p_H-Wert von 7—8 hat, irgend eine Säure zugesetzt wird, deren Dissoziationskonstante hoch genug ist, um den p_H-Wert der Waschlsg. dem isoelektr. Punkt der Gelatine (etwa 4,8) anzugleichen. Ebenso können auch die Fixier- oder Färbelsgg. behandelt werden. Hierdurch soll eine bessere Quellung der Gelatine u. damit eine raschere u. intensivere Trocknung oder Reinigung oder Färbung der Gelatineschicht erzielt werden. (**A. P. 1 954 512** vom 28/11. 1931, ausg. 10/4. 1934.) GROTE.

Printed in Germany Schluß der Redaktion: den 20. Juli 1934.