Chemisches Zentralblatt.

1935 Band I. Nr. 21. 22. Mai.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Cohen Henriquez und **L. J. N. van der Hulst**, *Physikalische Methoden in der Chemie.* I. Vff. empfehlen eine Erweiterung der Ausbildung der jungen Chemiker in den Teilen der Physik, die an die Chemie anschließen, als Grundlage für eine stets dringlichere Er- u. Durcharbeitung der wichtigen physikal. Methoden von seiten des Chemikers, da seine Belehrung durch den Physiker oder die Zusammenarbeit beider nicht immer von Erfolg ist. Als wichtige physikal. Erscheinungen erwähnen die Vff. das Emissionsspektrum. Eingehender ist eingegangen worden auf die Vorgänge im Molekül, die Polarisation u. ihre Beziehung zu DE., Dipolmoment u. Brechungsindex, auf die Wellenlängenabhängigkeit des letzteren u. die Beziehung zur Absorption. (Chem. Weekbl. **32**. 35—39. Jan. 1935.) WINKLER.

R. Luther, *Eine thermodynamische Aufgabe.* Vf. stellt die thermodynam. Aufgabe zur Diskussion: „Wieviel Arbeit läßt sich maximal aus dem Temp.-Ausgleich zweier endlicher Wärmebehälter mit den absol. Tempp. T_1 u. T_2 u. den konstanten, d. h. von der Temp. unabhängigen Wärmekapazitäten c_1 u. c_2 gewinnen?" Solche Aufgaben pflegen große pädagog. Schwierigkeiten zu machen. Vgl. nachst. Ref. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**. 20. Jan. 1935. Dresden, Techn. Hochschule.) W. A. ROTH.

A. Skrabal, *Eine thermodynamische Aufgabe.* Die in vorst. Ref. erwähnte Aufgabe wird ausführlich behandelt: $A = c_2 (T_2 - T_r) - c_1 (T_r - T_1)$, wo T_r die Endtemp. in beiden Behältern ist. Es werden prakt. u. theoret. Folgerungen gezogen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**. 147—49. März 1935. Graz.) W. A. ROTH.

L. Bergmann, *Elektrische und optische Versuche mit schwingenden Krystallen.* Es wird ein Überblick über die physikal. Erscheinungen an piezoelektr. Krystallen u. über ihre Anwendungen in Wissenschaft u. Technik an Hand einfacher Verss. gegeben. (Z. physik. chem. Unterr. **48**. 49—64. März/April 1935. Breslau, Physikal. Inst. d. Univ.) SKALIKS.

Friedrich Weibke, *Einige Einrichtungen der metallchemischen Abteilung (Laboratorium M) des Instituts für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.* Mit einer Vorbemerkung von **Wilhelm Biltz**. (Chem. Fabrik **8**. 123—26. 3/4. 1935.) LESZYNSKI.

—, *Die Grenzen der chemischen Analyse. Die heutige Stellung des Analytikers zum Industriechemiker.* Allgemeines über die Ausbldg. des analyt. u. des speziellen Industriechemikers. (Chem. Age **32**. 71—72. 26/1. 1935.) ECKSTEIN.

G. Tammann und **G. Bandel**, *Die Schmelz- und Umwandlungskurven der Eisarten aus schwerem Wasser.* Das Zustandsdiagramm W.-Eis wird aufgenommen von gewöhnlichem W. u. von einer Mischung von gewöhnlichem W. mit 58,3% schwerem W. Die Schmelz- u. Umwandlungskurven der beiden Wasserarten werden verglichen; die Gleichgewichtspunkte für das reine schwere W. werden aus den Punkten der Mischung mit 58% schwerem W. extrapoliert. Die Kurven laufen annähernd parallel, jedoch in verschiedenen Abständen; die Schmelzkurve des Eises III von schwerem W. liegt um ca. 2° höher als die von gewöhnlichem W. (F. des Eises III von schwerem W. ca. 19°); der Gleichgewichtsdruck Eis I u. Eis III ist (bei ca. 31°) um ca. 150 kg/qcm zu höheren Drucken verschoben, der Gleichgewichtsdruck Eis I u. Eis II (bei —61°) um ca. 350° kg/qcm; die Umwandlungskurve Eis II in Eis III liegt um ca. 1° höher (extrapoliert für das reine schwere W.). (Z. anorg. allg. Chem. **221**. 391—96. 1935. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. III [N. F.] **1**. 23—28. Göttingen, Aus den Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften.) REUSCH.

G. Tammann und **A. Büchner**, *Die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit des Eises aus gewöhnlichem und schwerem Wasser.* Die Krystallisationsgeschwindigkeiten (KG.) von gewöhnlichem u. schwerem W. werden gemessen; die von HARTMANN

(Z. anorg. allg. Chem. **88** [1914]. 128) gefundenen KG. des gewöhnlichen W. sind nicht unerheblich größer als die von den Vff. gemessenen. — Die KG. des gewöhnlichen W. sind bei Unterkühlungen bis —12° größer als die des schweren W. (Z. anorg. allg. Chem. **222**. 12—16. 13/2. 1935. Göttingen, Inst. f. physikal. Chemie.) REUSCH.

James Curry, Robertson Pratt und **Sam F. Trelease**, *Einfluß verdünnten schweren Wassers auf biologische Prozesse?* Schimmelpilzwachstum, Keimung der Weizenkonidien, Wurzelwachstum von Weizen u. O_2-Verbrauch von Weizensetzlingen wird durch 0,02 bis 0,45% D_2O im Vergleich zu gewöhnlichem dest. W. nicht beeinflußt. (Science, New York [N. S.] **81**. 275—77. 15/3. 1935. New York, Columbia Univ.) OPPENHEIMER.

E. W. R. Steacie, *Die enzymatische Spaltung von Salicin durch Emulsin in schwerem Wasser.* Die Geschwindigkeit der Zers. von Salicin durch Emulsin wird in gewöhnlichem u. in schwerem W. (99,6%ig) mit der früher (C. **1935**. II. 1330) beschriebenen Mikropolarimetermethode gemessen. Ergebnis: Die Rk. verläuft im schweren W. um ca. 25% *schneller* als im gewöhnlichen W., während die früher untersuchte enzymat. Rohrzuckerinversion im schweren W. um denselben Betrag *langsamer* verläuft. In beiden Fällen ist der gefundene Unterschied verhältnismäßig geringfügig. Da hierbei verschiedene Enzyme u. Substrate verwendet wurden, kann man folgern, daß sich allgemein die Geschwindigkeit von hydrolyt. Enzymrkk. in schwerem W. nicht erheblich ändert. Hiernach kann die beobachtete Behinderung biol. Prozesse in schwerem W. nicht auf einer Unterdrückung von Hydrolysenvorgängen auf enzymat. Grundlage beruhen. (Z. physik. Chem. Abt. B. **28**. 236—38. März 1935. Z. Zt. Frankfurt a. M., Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) ZEISE.

J. Brun und **L. Tronstad**, *Keimversuche mit Erbsen in schwerem Wasser.* Bis zu 40% D_2O findet Keimung statt. Höhere Konzz. hemmen die Keimung vollkommen. Stimulierung in niedrigeren Konzz. wurde nicht beobachtet. Vers.-Komplikationen durch Auftreten von Schimmel auch noch in Konzz. von 94% D_2O. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **7**. 171—73. 1935.) OPPENHEIMER.

H. Hellmann, *Über die Natur der chemischen Kräfte.* Die vom Vf. und JOST gegebene anschauliche Deutung der nichtklass. Kräfte (C. **1935**. I. 511) wird in mathemat. Hinsicht ergänzt. So liefert z. B. der Virialsatz für die Aufspaltung der Gesamtenergie in kinet. u. potentielle Energie ganz andere Ergebnisse, als man anschaulich erwarten sollte. Während in der genannten Arbeit nur die in 1. Näherung auftretenden Kräfte betrachtet wurden, zeigt Vf., daß es möglich ist, bei Verschwinden dieser Kräfte (bei großem Abstand der Atome) auch die in 2. Näherung dazukommende Polarisation zu deuten. (Acta physicochimica U. R. S. S. **1**. 333—53. 1934. Moskau, Karpow-Inst. f. Physikal. Chemie.) HENNEBERG.

H. Lessheim und **R. Samuel**, *Die Theorie der Valenzbindung durch Elektronenpaare.* Die Beschreibung der chem. Bindung durch 2-Zentren-Eigenfunktionen eines einzelnen Elektrons gelingt nur bei annähernd gleichartigen atomaren Feldern in der Umgebung der beiden Zentren. Dagegen ist es immer möglich, die Bindung durch 2-Zentren-Eigenfunktionen zweier Elektronen zu beschreiben. (Nature, London **135**. 230—31. 9/2. 1935. Aligark, Muslim Univ.) EISENSCHITZ.

R. C. Menzies, *Das Wertigkeitsproblem.* Aus Beobachtungen an Verbb. von Elementen aus den verschiedensten Gebieten des period. Systems schließt Vf., daß die Beständigkeit von Verbb. allgemein von zwei Faktoren bestimmt wird, nämlich dem Bestreben der Elemente, 1. ihr Elektronensystem zur Edelgaskonfiguration zu vervollständigen u. 2. von einer geraden Anzahl koordinativ gebundener Atome oder Gruppen umgeben zu sein, also eine geradzahlige Kovalenz zu betätigen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**. 200—202. 1/3. 1935. Bristol, Chemistry Department Univ.) ROEDERER.

Pierre Montagne, *Berechnung und graphische Darstellung der Verschiebungen von Gleichgewichten homogener Reaktionen. Änderung von Druck und Temperatur.* (Vgl. C. **1934**. II. 1651.) Vff. gibt einfache Formeln zur Berechnung der Gleichgewichtsverschiebungen durch Änderung von Druck u. Temp. in homogenen Systemen u. eine Methode, solche Rkk. graph. darzustellen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 234—36. 14/1. 1935.) REUSCH.

Pierre Montagne, *Berechnung und graphische Darstellung von elementaren Umwandlungsvorgängen bei Reaktionen mit chemisch homogenem Gleichgewicht. Änderung der Konzentrationen. Reaktionen bei konstantem Volumen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. zeigt, wie durch vektorielle Darst.-Weise graph., durch differentielle mathemat. die Variation der Rk.-Prodd. bei Änderung der Konz. der Ausgangsstoffe einerseits, bei Änderung

der Temp. u. Konstanthalten des Vol. andererseits erfaßt werden kann. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 452—54. 4/2. 1935.) E. HOFFMANN.

C. Stansfield Hitchen, *Eine Methode zur experimentellen Untersuchung von hydrothermalen Lösungen. Die Löslichkeit von Siliciumdioxyd.* Zur Unters. von Löslichkeitsgleichgewichten verschiedener Systeme wird ein App. aus Ni-Cr-Stahl konstruiert, mit dem bei einem Inhalt von ca. 1,4 Liter Drucke bis 800 at u. Tempp. bis zu 400° erreicht werden können; die Probenahme kann nach verschiedenen Methoden erfolgen u. der Eigenart der Systeme angepaßt werden. — Mit Hilfe dieser Apparatur wurde die Löslichkeit von SiO_2 (amorph, aus $SiF_4 + H_2O$, bei 150° getrocknet) untersucht bis 336° (137,1 at); die Einstellung des Gleichgewichtes dauerte ca. 24—48 Stdn.; bei 336° lösen sich 0,21 g SiO_2 in 100 g W. (Diagramme u. Tabellen im Original). — Orientierende Verss. über den Einfluß von Na-Silicat zeigten eine zunächst stark ansteigende Löslichkeit des SiO_2: bei 1270° können 100 ccm $^1/_{10}$-n. Na-Silicatlsg. 1,08 g SiO_2 lösen, fast die doppelte Menge ihres eigenen SiO_2-Geh., bei 228° jedoch nur $^1/_3$. (Bull. Instn. Min. Metallurgy. Nr. **364**. 1—26. Jan. 1935.) REUSCH.

Henry Eyring, *Der aktivierte Komplex in chemischen Reaktionen.* Bei der Berechnung chem. Rk.-Geschwindigkeiten wird angenommen, daß die Wechselwirkungsenergien durch Potentialflächen beschrieben werden können; auf die Kernbewegung wird die klass. Statistik angewendet. Berechnung der Wahrscheinlichkeit angeregter Zustände führt auf die Rk.-Geschwindigkeit. Es zeigt sich, daß die einfachen kinet. Berechnungen, welche den Wirkungsquerschnitt der inneren Reibung zugrunde legen, nur dann richtig bleiben, wenn die Schwingungsfrequenzen im angeregten Zustand die gleichen sind wie im Grundzustand u. wenn Translationsfreiheitsgrade bei der chem. Umsetzung in Translation, Rotation oder äußerst langsame Schwingungen übergehen. Insbesondere bewirkt das Auftreten quantisierter Schwingungen des aktivierten Komplexes in Freiheitsgraden, welche in den ursprünglich vorhandenen Moll. nicht quantisiert sind, Abweichungen von den einfachen kinet. Ansätzen. Die Theorie kann durch Vergleich der Rk.-Geschwindigkeiten von verschiedenen Isotopen geprüft werden. (J. chem. Physics **3**. 107—15. Febr. 1935. Princeton, Univ.) EISENSCHITZ.

Hermann Senftleben und **Walter Hein**, *Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der Vereinigung von Wasserstoffatomen zu Molekülen.* Zur Unters. der Rk.-Geschwindigkeit der H_2-Bldg. aus den Atomen wird das Wärmeleitvermögen einer aus Moll. u. Atomen bestehenden Gasmischung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Hierzu verwenden die Vff. das zur Differenzmethode ausgebaute Verf. von SENFTLEBEN u. RIECHEMEIER (C. **1930**. II. 3234), womit die unvermeidlichen äußeren Störungen u. Sekundärrkk. weitgehend ausgeschaltet werden. Die Verss. bestätigen erneut die Tatsache, daß die Rk. im Dreierstoß erfolgt u. zwar in einem wirksamen Stoßvol., das nur wenig größer als das gaskinet. Stoßvol. ist. Messungen an Gemischen aus H_2, H u. den Edelgasen zeigen, daß die Rk. umso schneller verläuft, je größer das At.-Gew. des zugesetzten Fremdgases ist. In dieser Richtung steigt somit die Wirksamkeit der Edelgase als „dritte Körper" beim Stoß. (Ann. Physik [5] **22**. 1—27. Febr. 1935. Breslau, Physikal. Inst. d. Univ.) ZEISE.

Etienne Audibert, *Über den Mechanismus der heterogenen Katalyse.* Inhaltlich übereinstimmend mit der C. **1934**. I. 2388 ref. Arbeit. (Wld. Petrol. Congr. **1933**. Proc. 2. 799—805. 1934.) SKALIKS.

S. Roginsky, *Über den Mechanismus der Adsorptionskatalyse.* Durch molekularkinet. Betrachtungen zeigt Vf., daß man die Stoß- u. Energieaustauschverhältnisse in der Oberflächenschicht berücksichtigen muß, die bei der gewöhnlichen Katalyse eine Rolle spielen u. die daneben noch gewisse wenig spezif. Beschleunigungstypen bedingen können, die vom Vf. unter dem Begriff „Kohäsionskatalyse" zusammengefaßt werden. Dabei weist Vf. auf 2 Anwendungsmöglichkeiten hin: die Zers. wenig stabiler Verbb. u. die Rk. freier Atome u. Radikale in der Oberflächenschicht bei niedrigen Tempp. Ferner formuliert Vf. einige Grundannahmen der Kinetik wirklicher katalyt. Rkk., die mit einer Herabsetzung von Aktivierungswärmen verlaufen. Schließlich diskutiert Vf. die Frage nach dem Mechanismus dieser Herabsetzung u. entwickelt ein Schema der Katalyse, das sich auf die Vorstellung einer Deformation der Moll. an der Oberfläche als den primären Grundprozeß der Katalyse gründet. Wenn dieses Schema zutrifft, dann wird eine natürliche Klassifizierung der katalyt. Rkk. nach dem Deformationstypus möglich. Es gibt viele solcher Typen, die sämtlich noch sehr wenig erforscht sind. 2 solche Typen sind die Polarisationskatalyse u. die Katalyse durch eine virtuelle Valenz. Unter Berücksichtigung des Typus von WIGNER (C. **1934**. I. 6) ergeben sich

also 3 Gruppen von Deformationskatalysen. (Acta physicochimica U. R. S. S. 1. 651—84. 1934. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.) ZEISE.

M. W. Polyakow, *Die heterogen-homogene Katalyse von $H_2 + O_2$.* Aus älteren (C. **1934**. II. 2650) u. neueren Verss. über den Mechanismus der Katalyse der Rk. zwischen H_2 u. O_2 folgert Vf. auf den gleichzeitigen heterogenen u. homogenen Verlauf. Vf. stellt die bisherigen Vers.-Ergebnisse zusammen:

1. Bei der Explosion von $H_2 + O_2$-Gemischen bildet sich H_2O_2 als Zwischenprod. des Kettenmechanismus; die Ausbeute schwankt je nach den Vers.-Bedingungen von Bruchteilen eines % bis zu 10% bzgl. des gleichzeitig entstehenden W. 2. Das Zwischenprod. der katalyt. Rk. besteht bei einer Pt-Temp. von 250—700° aus H_2O_2; für die Ausbeute gilt ähnliches wie bei der Explosion; die obere Grenze beträgt ca. 1,5%. 3. Die gefundene Abhängigkeit der Explosion von der Zus. des Gasgemisches, ferner vom Druck, Durchmesser u. von der Form des Rk.-Gefäßes weist eindeutig auf den Kettenmechanismus der beiden Vorgänge hin, die die H_2O_2-Bldg. zur Folge haben. 4. Im Falle der Katalyse verläuft die H_2O_2-Bldg. auch räumlich. 5. Wahrscheinlich erfolgt an den k. Gefäßwänden die H_2O_2-Bldg. nach der Gleichung: $OH + OH + M \longrightarrow H_2O_2 + M$, so daß das HO-Mol. eines der wichtigsten Glieder des Kettenmechanismus sowohl bei der Explosion, als auch bei der räumlichen Katalyse darstellt. 6. Der Mechanismus des letzten Vorganges ist sehr kompliziert u. von den Vers.-Bedingungen abhängig. (Acta physicochimica U. R. S. S. 1. 551—53. 1934. Dnjepropetrowsk, Inst. f. physikal. Chem.) ZEISE.

N. I. Kobozev, B. V. Jerofejef, I. B. Kaverin und **A. N. Bogojavlenskaja**, *Über den Mechanismus der Verstärkerwirkung von Eisen-Ammoniakkatalysatoren.* Die verstärkende Wrkg. von Al_2O_3 u. MgO im FeO wird vom Standpunkt der Mischkrystallbldg. aus diskutiert. Letztere genügt an sich nicht zur Verstärkung. Hinzukommen muß die Eig. des Zusatzstoffes, oberflächenaktiv zu sein bzgl. des Grundstoffes. Verss. zeigen eine scharfe Differenz zwischen den Oberflächenspannungen von fl. Fe_3O_4 u. $Fe_3O_4 + Al_2O_3$, dagegen keinen Unterschied bei FeO u. FeO + MgO, im Einklang mit der katalyt. Aktivität des aus diesen Oxyden reduzierten Fe. Die Oberflächenaktivität des Al_2O_3 wird derzeit durch Beugung langsamer Elektronen an verstärkten u. unverstärkten Fe-Oxyden untersucht. (Acta physicochimica U. R. S. S. 1. 483—92. 1934. Stickstoff-Forsch.-Inst.) ZEISE.

W. Finkelstein, *Der Versuch einer vielseitigen Untersuchung von Katalysatoren der Ammoniaksynthese.* Mitbearbeitet von **W. Rojter, K. Awaljani, I. Chrisman, M. Leperson, T. Pissarjewskaja, M. Rubanik** *und* **A. Tereschtschenko**. Vf. gibt einen vorläufigen Bericht über katalyt. Verss. mit einem Fe-Katalysator bzgl. der NH_3-Synthese, wobei es sich darum handelte, eine geeignete Vers.-Methodik für die Unters. des Systems Fe-Mo hinsichtlich seiner Verwendbarkeit als NH_3-Katalysator auszuarbeiten. Hierbei werden folgende Verff. benutzt: 1. Dynam. Unters. der Aktivität des Katalysators u. der Rk.-Kinetik der NH_3-Synthese unter Druck. 2. Stat. Unters. der Kinetik der NH_3-Spaltung. 3. Adsorptionsmessungen mit H_2, N_2 u. NH_3 am frisch reduzierten Katalysator. 4. Röntgenograph. Unters. der Katalysatoren. 5. Unters. der Katalysatoren bei hohen Drucken (bis zu 200 at). Vf. berichtet nur über einige Ergebnisse der ersten beiden Unterss. I. Mit einer ähnlichen Apparatur, wie von MITTASCH, KUSS u. EMERT (C. **1928**. I. 2231) verwendet, ergibt sich aus den Verss. bei verschiedenen Tempp. die scheinbare Aktivierungsenergie nach der Formel

$$Q = \frac{1{,}986 \cdot T_1 T_2 [\log Z_1/Z_2 - (n-1) \cdot \log T_1/T_2]}{0{,}434 (T_1 - T_2)},$$

worin Z_1, Z_2 die Prozentgehh. NH_3 im Gasgemisch bei den Tempp. T_1, T_2 u. n (≈ 2) die scheinbare Rk.-Ordnung bedeuten. Als vorläufiges Resultat folgt hieraus $Q_1 = 21{,}8$ kcal mit einer geschätzten Genauigkeit von ca. 15%. Dieselbe Größenordnung ergibt sich aus den Messungen anderer Autoren. Vf. sieht vorerst davon ab, aus diesem Resultat theoret. Schlüsse zu ziehen. — II. Bei der Unters. der Kinetik der NH_3-Spaltung wurde eine ähnliche Apparatur wie von SCHWAB u. SCHMIDT (C. **1929**. II. 1126) verwendet. Die Vers.-Tempp. lagen zwischen 350 u. 620°; die Anfangsdrucke betrugen ca. 180 mmHg. Die Vers.-Ergebnisse lassen sich durch folgende empir. Gleichung gut wiedergeben: $-\Delta x/\Delta t = k[NH_3]^{2,2}/[H_2]^{0,25}$. Aus den bei verschiedenen Tempp. gefundenen k-Werten ergibt sich die scheinbare Aktivierungsenergie der Zers.-Rk. zu $Q_2 = 11{,}7$ kcal/Mol, also kleiner als nach anderen Autoren. (Acta physicochimica U. R. S. S. 1. 521—24. 1934. Dnjepropetrowsk, Ukrain. Inst. f. physikal. Chem.) ZEISE.

J. Zeldowitsch. *Über den Mechanismus der katalytischen Oxydation von CO an MnO_2.* Die Adsorptionsisothermen u. -isobaren von CO, O_2 u. CO_2 an feindispersem MnO_2 sowie die Adsorptionsgeschwindigkeiten werden bei Drucken zwischen 10^{-3} mm Hg bis Atmosphärendruck im Temp.-Bereich von —150 bis +60° gemessen. Ergebnisse: 1. Alle 3 Gase werden am MnO_2 molekular adsorbiert; die Adsorption von CO u. O_2 ist allerdings nur unterhalb von 0° merklich. Diese Adsorption verläuft prakt. augenblicklich u. die beobachtete Kinetik kann bei hohen Drucken leicht durch eine langsame Abgabe der bei der Adsorption freiwerdenden Wärme erklärt werden. Bei niedrigen Drucken u. starker Adsorption tritt aber die gleichmäßige Verteilung des adsorbierten Gases auf die ganze Pulveroberfläche nicht augenblicklich ein. Die Adsorptionswärme beträgt für O_2 2300, für CO 2600 u. für CO_2 5500 cal/Mol. 2. Bei der Aufnahme der CO-Isobaren zeigt sich eine aktivierte Adsorption. Bei niedrigen Drucken u. Tempp. (unterhalb —30°) tritt zuerst die momentan erfolgende Mol.-Adsorption ein; hierauf folgt dann die konstante u. relativ langsame aktivierte Adsorption. Ganz anders verläuft die CO-Adsorption bei 0° oder —21°; hier zeigt sich eine schnelle Temp.-Steigerung um 20—30°. Auf Grund besonderer Messungen des Wärmeleitvermögens des Pulvers bei Anwesenheit von Luft unter demselben Druck wie bei jenen Verss. wird die Differentialgleichung der Geschwindigkeit u. die Wärmebilanz dieser Adsorption aufgestellt. Die Gleichungen haben denselben Charakter wie diejenigen des Wärmedurchschlags von Dielektricis (FOCK) oder diejenigen der therm. Explosion (SEMENOFF). Eine Analyse der Gleichungen ergibt, daß je nach der Anfangstemp. entweder ein stationärer Rk.-Verlauf bei sehr kleiner u. konstanter Erwärmung oder eine schnelle (ungefähr exponentielle) Temp.-Zunahme mit einer ungeheuren Zunahme der Adsorptionsgeschwindigkeit (entsprechend dem Durchschlag oder der Explosion) möglich sind. Bei 0° oder —21° wird die Adsorption durch die Oberflächenausfüllung begrenzt, so daß etwas eintritt, daß der entarteten Explosion analog ist. Die bisherige Nichtberücksichtigung solcher Abweichungen von den isothermen Verhältnissen u. der sehr kleinen Wärmeleitfähigkeit solcher Pulver muß gewisse Fehler in den Unterss. anderer Autoren verursacht haben. 3. Die vom Vf. beobachteten therm. Effekte sprechen auch für eine starke positive Wärmetönung der CO-Adsorption. Im Falle der aktivierten CO-Adsorption ergibt sich eine fast konstante Wärmetönung von 40—45 kcal/Mol.; hiernach et es unmöglich, das so adsorbierte CO unverändert aus dem Adsorbens zu entfernen, denn bei diesem umgekehrten Vorgang tritt im Ausdruck für die Geschwindigkeit ein Faktor $e^{-A/RT} = e^{-30}$ oder noch kleiner auf. Die aktivierte Adsorption des CO ist von einer Oxydation zu CO_2 begleitet, gemäß der thermochem. Gleichung $MnO_2 + CO = MnO + CO_2 + 41\,000$ cal. Mit dem adsorbierten CO_2 befindet sich immer eine entsprechende CO_2-Menge in der Gasphase im Gleichgewicht. 4. Auf Grund der in den vorangehenden Verss. ermittelten günstigsten Bedingungen wird die Adsorption des CO näher untersucht u. mit Hilfe der LANGMUIR-Isotherme extrapoliert. Dabei zeigt sich, daß die ganze dem CO zugängliche Oberfläche des MnO_2 an der Oxydation teilnimmt. Die Adsorptionsgeschwindigkeit folgt der Formel $dq/dt = a\,e^{-aq}$, aber nicht der LANGMUIRschen Formel $dq/dt = a - bq$. Aus den Meßdaten berechnet sich die Aktivierungswärme dieser Adsorption zu 8000 cal; sie ist fast konstant. 5. Vf. schlägt ein provisor. Schema für den Mechanismus des untersuchten Vorganges vor, da nach Verss. über die Regenerierung des MnO_2 eine Anwendung des gewöhnlichen chem. Mechanismus unmöglich ist. (Acta physicochimica U. R. S. S. 1. 449—64. 1934. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.) ZEISE.

S. Roginsky und **J. Zeldowitsch**, *Die katalytische Oxydation von Kohlenmonoxyd auf Mangandioxyd.* Die vorliegende Arbeit enthält einen Teil des experimentellen Materials, auf das sich die Folgerungen in der vorst. ref. Mitteilung von ZELDOWITSCH stützen. Inhalt: Methodik der Adsorptionsmessungen. Sorptionstypen an MnO_2. Molekulare Adsorption des CO_2, O_2, CO u. H_2O. Molekulare Adsorption anderer Gase. Aktivierte Adsorption im allgemeinen u. der Gase O_2 u. CO im besonderen. Kinetik der aktivierten Adsorption des CO. Diskussion der erhaltenen Sorptionsangaben. Aus der Zusammenfassung der Autoren ist in Ergänzung des vorst. Ref. noch folgendes zu entnehmen: Die Isothermen der molekularen Sorption jener Gase folgen bei kleinen Bedeckungsgraden in weiten Grenzen der Gleichung von FREUNDLICH, dagegen bei mittleren u. hohen Bedeckungsgraden der Gleichung von LANGMUIR. Das gefundene Verhältnis der auf der Kohäsion beruhenden Sorptionswärmen entspricht den Forderungen der LONDONschen Theorie. Für die beobachtete Verspätung in der Einstellung des Gleichgewichtes bei der Kohäsionssorption ergeben sich 2 Ur-

sachen: die anfängliche Erhitzung des MnO_2-Pulvers u. die Hemmung der Gleichgewichtsverteilung im Pulver. Bei quantitativen Unterss. der aktivierten Adsorption hat man die VAN DER WAALSsche Adsorption u. die möglichen Abweichungen vom isothermen Zustand zu berücksichtigen. Bei O_2 scheint die aktivierte Sorption in der Lsg. des Gases im MnO_2-Gitter zu bestehen. Dagegen hängt die aktivierte Adsorption des CO mit der nicht umkehrbaren chem. Rk. des Gases mit dem O_2 an der Gitteroberfläche zusammen, wobei locker adsorbiertes CO_2 entsteht. In beiden Fällen sind die absol. Adsorptionsgeschwindigkeiten kleiner als auf Grund einfacher kinet. Betrachtungen zu erwarten ist. Bei der CO-Adsorption tritt eine starke Selbsthemmung auf. (Acta physicochimica U. R. S. S. **1**. 554—94. 1934. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.) ZEISE.

S. Roginsky und **J. Zeldowitsch**, *Über den Mechanismus der katalytischen Oxydation des Kohlenmonoxyds.* II. (I. vgl. vorst. Ref.) Der vorliegende II. Teil enthält den Rest des Vers.-Materials. Die Messungen erlauben es nicht, die aktivierte Adsorption des CO von der Rk. $CO + MnO_2 = CO_2 + MnO$ zeitlich zu trennen. Die Geschwindigkeit der O_2-Regenerierung durch reduziertes MnO_2 ist erheblich kleiner als die Verbrauchsgeschwindigkeit des O_2 bei der Katalyse. Der vorgeschlagene Katalysenmechanismus enthält für das aktiviert adsorbierte CO die beiden Möglichkeiten, mit MnO_2 oder mit gasförmigem O_2 zu reagieren. (Acta physicochimica U. R. S. S. **1**. 595—610. 1934. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.) ZEISE.

A. W. Frost, **P. Y. Ivannikov**, **M. I. Shapiro** und **N. N. Zolotov**, *Untersuchungen der Struktur und Genesis von Methanolkatalysatoren.* Im 1. Teil der Arbeit werden die Aktivitäten u. Strukturen von Cu-Zn-Katalysatoren für die Methanol-Vers. verglichen. Ergebnisse: 1. Der Prozentsatz der Vers.-Prod. (CO, H_2, HCOH u. $HCOOCH_3$) hängt stark von der Zus. des Katalysators ab u. ändert sich bei 369° in derselben Weise wie von FRÖLICH (C. **1928**. II. 1284) beobachtet wurde. 2. Das Verhältnis zwischen den verschiedenen Rk.-Prodd. ändert sich stark mit der Temp. Hiernach hängt der selektive Charakter der katalyt. Aktivität nicht nur von der Zus. des Katalysators, sondern auch von den Vers.-Bedingungen ab. 3. Bei längerem Arbeiten des Katalysators unter denselben Bedingungen ändert sich die Zus. der Rk.-Prodd. nur wenig, obwohl die Aktivität einiger Katalysatoren dabei etwas abnimmt. Eine Röntgenunters. zeigt, daß die Gitterdimensionen des ZnO in allen betrachteten Katalysatoren ungeändert bleiben ($c = 5{,}198 \pm 0{,}004$; $c/a = 1{,}602 \pm 0{,}002$ Å), im Gegensatz zu dem Ergebnis von ABORN u. DAVIDSON (C. **1930**. I. 3639). Dagegen finden die Vff. im Einklang mit diesen Autoren eine Aufweitung des Cu-Gitters mit steigendem Geh. an ZnO im Gemisch; jedoch hängt diese Aufweitung auch von der Red.- u. Benutzungsdauer des Katalysators ab. — Im 2. Teil der Arbeit wird der Zusammenhang zwischen der katalyt. Aktivität u. den Teilchendimensionen von ZnO untersucht (Adsorptionsmessungen mit Methylenblau in wss. Lsg.; mkr. u. röntgenograph. Unters.). Ergebnis: Die Adsorptionskapazität ändert sich angenähert umgekehrt proportional mit der mittleren Krystallgröße, während die katalyt. Aktivität mit zunehmender Temp. des Temperns schneller abnimmt. Die von SMEKAL als katalyt. akt. Zentren betrachteten Störungen im ZnO-Gitter verschwinden unter dem Einfluß hoher Temp. — Im 3. Teil der Arbeit vergleichen die Vff. den Dispersionsgrad von Zn-Cr-Katalysatoren mit deren katalyt. Aktivität. Die stärkste Zunahme der Aktivität tritt ein, wenn die Temp. des Temperns ca. 100° unter der Temp. liegt, bei der eine schnelle Spinellbldg. erfolgt. Als Hauptergebnis dieser u. der vorigen Verss. folgt, daß die Zunahme der katalyt. Aktivität in Mischkatalysatoren nicht auf Änderungen der Gitterdimensionen oder des Dispersionsgrades des Katalysators zurückgeführt werden kann. Die Beobachtungen lassen sich nur auf Grund der Annahme deuten, daß die katalyt. Aktivität mit solchen Stellen des Katalysators zusammenhängt, wo die Regelmäßigkeit des Krystallgitters gestört ist. Derartige Störungen (Deformationen) des Krystallgitters können in Mischkatalysatoren sehr leicht auftreten u. stabilisiert werden; sie sind vermutlich an ein u. demselben Katalysator von verschiedener Natur, je nach den zusätzlichen Bestandteilen. (Acta physicochimica U. R. S. S. **1**. 511—20. 1934.) ZEISE.

K. N. Iwanow, *Über die Eigenschaften und die Struktur der Kupfer-Methanol-Katalysatoren.* Folgende Katalysatoren werden röntgenograph. untersucht: reines Cu, ZnO, binäre u. ternäre Mischungen von Cu mit ZnO u. Cr_2O_3 bei verschiedenen Mischungsverhältnissen. Ergebnisse: 1. Durch Zugabe von Cr_2O_3 erhält Cu die scharf ausgeprägte Funktion eines Methanolkatalysators mit einer erhöhten Aktivität. Gleichzeitig tritt

eine schwer reduzierbare CuO-Modifikation auf. 2. Bei Zusatz von $ZnO + Cr_2O_3$ zu Cu erhält man ternäre disperse Katalysatoren mit einer noch höheren Aktivität. Letztere wird wahrscheinlich weitgehend durch den unter der Einw. des ZnO entstandenen höheren Dispersitätsgrad bedingt. Außerdem bewirkt das ZnO auch eine Verstärkung der Methanolfunktion. 3. Das Auftreten von Ermüdungserscheinungen bei ternären Katalysatoren ist mit der Vergrößerung der Gitterkonstanten des Cu während der Synthese verknüpft. 4. Die Ermüdung hängt auch von der Red. des im Katalysator enthaltenen modifizierten Kupferoxyds ab. Diese Red. findet zweifellos während der Synthese statt. 5. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Methanolsynthese hauptsächlich von der Wirksamkeit zweier qualitativ verschiedener Teile der Oberfläche des ternären Katalysators abhängt: von den Oberflächen des Cu u. des modifizierten CuO. Hier findet augenscheinlich die Aktivierung der Moll. CO u. H_2 statt. Eine Verkleinerung jener Oberflächenbezirke bewirkt eine Ermüdung. Die Methanolbldg. erfolgt hauptsächlich an den Grenzlinien zwischen der Cu- u. modifizierten CuO-Phase, aber in geringerem Maße unabhängig hiervon auch an der ZnO-Oberfläche. Die Hauptrolle des ZnO in den ternären Katalysatoren besteht nach Meinung des Vf. in der Erhöhung u. Stabilisierung des Dispersionsgrades. (Acta physicochimica U. R. S. S. **1**. 493—502. 1934.) ZEISE.

E. W. R. Steacie und **E. M. Elkin**, *Weitere Untersuchungen über die Katalyse durch flüssige Metalle.* Die Kinetik des Zerfalls von CH_3OH an festem u. fl. Zn wird eingehender als früher (C. **1934**. I. 497) untersucht. Die zwischen 370 u. 450° beobachteten Druckzunahmen betragen 142, 147, 147, 159 u. 128%. Da bei dem Zerfall nach der Gleichung $CH_3OH = H_2 + HCHO = 2\,H_2 + CO$ die Druckzunahme 200% betragen würde, so verläuft also die Rk. hauptsächlich als Dehydrierung. Die Rk.-Ordnung liegt sowohl am festen wie am fl. Zn zwischen 0 u. $^1/_2$. Für die Aktivierungswärme ergibt sich ein Näherungswert von 30 kcal/Mol. Diese u. andere Rkk. werden auch an Sn u. Cd untersucht, jedoch ohne Erfolg. Vff. führen dies darauf zurück, daß die Oberfläche des festen oder fl. Katalysators bei allen diesen Verss. sehr klein im Vergleich mit den Wänden des Rk.-Gefäßes ist. Daher können in dieser Weise nur die wenigen Rkk. untersucht werden, für die der benutzte Katalysator außergewöhnlich wirksam u. die Gefäßwand besonders unwirksam ist. (Canad. J. Res. **11**. 47—52. Juli 1934. Montreal, Mc Gill-Univ., Phys.-chem. Labor.) ZEISE.

A_I. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Émile Sevin, *Über das Spiel der Wellen, des Spins und der Zahlen.* (Vgl. C. **1935**. I. 2490.) Auf Grund klass. Überlegungen erhält Vf. beim Wasserstoffproblem ein von der Hauptquantenzahl abhängiges Zusatzglied zu der Energie, das von der Mitbewegung des Kerns herrührt u. das in der vom Vf. früher angegebenen Weise unter Bezugnahme auf die begleitende Wellenbewegung gequantelt wird. Die Feinstrukturaufspaltung der $H\,\alpha$-Linie erhält dadurch ein Zusatzglied:

$$\Delta\,\nu = {}^4/_9\,\alpha^5\,m_0\,c/h \quad (= 0{,}037\ \mathrm{cm}^{-1})\,.$$

Vf. rechnet Ergebnisse aus, die mit den experimentellen Befunden übereinstimmen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 644—46. 18/2. 1935.) HENNEBERG.

Ernst Reichenbächer, *Die Elektrizitätsdichte und der Elektronenradius.* Die in der nichtrelativist. Fassung der Wellenmechanik vorhandene Übereinstimmung zwischen Elektrizitäts- u. Wahrscheinlichkeitsdichte scheint in der relativist. Fassung verloren zu gehen. Durch Einführung eines passend gewählten WEYLschen Eichfaktors wird diese Übereinstimmung wieder hergestellt. Daraus ergibt sich eine natürliche Begrenzung des Feldes in einer Kugelfläche, deren Halbmesser fast genau mit dem klass. Elektronenradius übereinstimmt. (Physik. Z. **36**. 173—77. 1/3. 1935. Königsberg.) KOLLATH.

Walter Henneberg, *Das Potential von Schlitzblende und Lochblende.* Das Potential von Schlitz- u. Lochblende wird für die wichtigsten Fälle graph. u. modellmäßig dargestellt. (Z. Physik **94**. 22—27. 12/3. 1935. Berlin-Reinickendorf, Forsch.-Inst. d. AEG.) KOLLATH.

M. Knoll, *Die Verstärker- und Senderöhre als elektronenoptisches Problem.* Von KNOLL u. SCHLOEMILCH (Arch. Elektrotechn. **28** [1934]. 507) wurde nachgewiesen, daß der Stromübergang in einer gittergesteuerten Elektronenröhre nicht in Form eines zusammenhängenden diffusen Mediums von der Kathode zur Anode, sondern größtenteils in Form gerichteter einzelner Strahlbündel erfolgt, deren Gestalt in weiten Grenzen nur vom Verhältnis Steuerspannung/Anodenspannung abhängig ist. In vorliegender

Arbeit wird ein Überblick über die Ursache u. Wirkungsweise dieses Verh. gegeben u. anschließend gezeigt, wie durch gegenseitige Anpassung der Elektronenstrahlbündel u. der Gitteröffnungen die Kennlinien einer Tetrode u. einer Triode verändert werden können. (Z. techn. Physik **15**. 584—91. 1934. Berlin, Röhrenlab. Telefunken.) Skaliks.

E. G. Dymond, *Über Polarisation von Elektronen durch Streuung.* II. (I. vgl. C. **1932**. II. 2923.) Die früheren Verss. werden mit verbesserter Apparatur nach höheren Elektronengeschwindigkeiten ausgedehnt. Es wird keine Asymmetrie größer als 1% gefunden, die als Polarisation gedeutet werden könnte bei einer Primärenergie bis zu 160 kV, wo nach Motts Theorie eine maximale Asymmetrie von 15% vorhanden sein sollte. Der in I. vom Vf. beobachtete Effekt von 1,7% bei 70 kV ist, wie hier nachgewiesen wird, nicht reell. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **145**. 657—68. 1934. Univ. of Edinburgh.) Kollath.

Glenn M. Webb, *Die elastische Streuung von Elektronen in Argon und Krypton.* Unters. der elast. Streuung von Elektronen im Winkelbereich von 5—150° bei Primärenergien von 25—950 Volt. Ar: ein Maximum u. zwei Minima bis zu 150 V aufwärts; zwischen 300 u. 800 V nur ein Minimum. Kr: Zwei Maxima, von denen das zweite bei etwa 100 V von großen Winkeln her erscheint, rücken mit steigender Primärenergie nach kleineren Winkeln; zwischen 350 u. 950 V ist nur noch ein Maximum vorhanden. Zwischen 500 u. 800 V in Ar u. zwischen 700 u. 900 V in Kr werden die Streukurven in einem bestimmten Winkelbereich durch die Bornsche Näherung genau wiedergegeben. (Physic. Rev. [2] **47**. 379—83. 1/3. 1935. St. Louis, Washington Univ.) Kollath.

Glenn M. Webb, *Die elastische Streuung von Elektronen in molekularem Wasserstoff.* Unter gleichen Bedingungen wie im vorst. Ref. wird die Elektronenstreuung in H_2 untersucht. Zwischen 30 u. 100 V primär erscheint ein einzelnes Maximum bei 90°, zwischen 200 u. 900 V fallen die Streukurven monoton ab. Bis 100° gibt die Bornsche Näherung für kleine Energien bei Berücksichtigung der Polarisation die Streukurven ausgezeichnet wieder, bei größeren Geschwindigkeiten bis 60°; über 60° hinaus liegen die experimentellen Punkte immer oberhalb der theoret. Kurven. (Physic. Rev. [2] **47**. 384—88. 1/3. 1935. St. Louis, Washington Univ.) Kollath.

G. Guében, *Kernstruktur und künstliche Radioaktivität.* (Vgl. C. **1935**. I. 1002.) Nach den neuesten Annahmen besteht jeder Atomkern aus Protonen u. Neutronen. Die große Stabilität des α-Teilchens ruft die Neigung zur Gruppenbldg. der Protonen u. Neutronen zur größtmöglichen Zahl von α-Teilchen hervor. Der Überschuß an Protonen u. Neutronen bildet Deutonen im Kern. Es wird die allgemeine Form der Zus. des Kerns jedes Elementes aufgestellt. Vf. führt die verschiedenen α-Kombinationen auf Grund von Häufigkeits- u. Stabilitätsbetrachtungen an. Vom Standpunkt dieses Kernmodells werden die verschiedenen Erscheinungen der künstlichen Radioaktivität geprüft. (Ann. Soc. sci. Bruxelles Ser. B. **54**. 215—23. 17/12. 1934. Brüssel.) G. Schmidt.

G. Breit und **F. L. Yost**, *Einfangen geladener Teilchen durch Kerne, die bei der Emission von γ-Strahlen entstanden sind.* Nach Chadwick u. Goldhaber (C. **1935**. I. 852) kann sich ein Proton u. ein Neutron zur Bldg. eines Deutons unter Emission eines γ-Strahls vereinigen. Es ist wahrscheinlich, daß ein Kern u. ein Proton sich ebenfalls in anderen Fällen vereinigen können, u. daß der Überschuß als γ-Strahlung emittiert wird. So kann z. B. die Bldg. des N^{13} durch Protonenbeschießung des C durch folgende Rk. erklärt werden: $C^{12} + H^1 \longrightarrow N^{13} + \gamma$. Vff. berechnen die Wahrscheinlichkeit solcher Prozesse u. liefern somit die Erklärung für Stoßgebiete in der Größenordnung von 10^{-30} qcm u. größer für 500 kV-Protonen, die durch C unter Emission von angenähert $7 \cdot 10^6$ eV γ-Strahlen eingefangen werden. Anschließend werden die Annäherungsformeln für die effektiven Stoßgebiete bei gegebener Geschwindigkeit der Protonen diskutiert. Die Betrachtungen stimmen mit neueren Verss. über die induzierte Radioaktivität des C überein. (Physic. Rev. [2] **46**. 1110—11. 15/12. 1934. Univ. of Wisconsin.) G. Schmidt.

Franz N. D. Kurie, *Die Zertrümmerung des Stickstoffes durch Neutronen.* (Vgl. C. **1934**. II. 2043.) Die Diskussion der Messungen an 29 Wilson-Aufnahmen der Zertrümmerung des N durch Neutronen zeigt, daß der Verlust der kinet. Energie durch Annahme der gleichzeitigen Erzeugung des radioakt. N-Isotops N^{15} durch Neutroneneinfang erklärt werden kann. Dieses N-Isotop zerfällt unter α-Teilchen-Emission, so daß die Halbwertszeit nach der Gamowschen Theorie etwa 10^{-20} Sek. ist. Es besteht somit ein Unterschied zwischen Kernumwandlungen, bei denen die

absorbierte Energie eine Konstante ist, und solchen, bei denen die Zertrümmerungsenergie eine Konstante ist. Die durch Neutronen verursachten Zertrümmerungen verlaufen nach der letzten Art; im Falle von N ist die Zertrümmerungsenergie $3{,}1 \cdot 10^6$ V. Für die M. des radioakt. N^{15} wird der Wert von 15,0166 angenommen. Das Energieniveau, von dem das α-Teilchen den N^{15}-Kern verläßt, ist angenähert ident. mit dem Resonanzniveau, über das ein α-Teilchen beim umgekehrten Vorgang in einen B^{11}-Kern eindringen kann. (Physic. Rev. [2] **47**. 97—107. 15/1. 1935. Univ. of California.) G. SCHMIDT.

H. R. Crane, L. A. Delsasso, W. A. Fowler und **C. C. Lauritsen**, *Gammastrahlen aus Bor, das mit Deutonen beschossen worden ist.* Unter Benutzung einer WILSON-Nebelkammer in einem Magnetfeld von 1000 Gauss wird das Spektrum der Rückstoßelektronen, die durch die γ-Strahlen aus B, das mit Deutonen beschossen worden ist, erzeugt worden sind, untersucht. Das Spektrum setzt sich aus Komponenten von mindestens 5 verschiedenen Energien zusammen. Die Ergebnisse zeigen das Energiespektrum der negativen Elektronen, die von einem 1 mm dicken C-Absorber durch die γ-Strahlen aus B ausgelöst worden sind, an. Außerdem wird das Spektrum der negativen Elektronen, die unter der Wrkg. der γ-Strahlen aus der Glaswand der Kammer ausgelöst worden sind, wiedergegeben. Das erste Spektrum zeigt γ-Strahllinien mit Energien bei 2, 4, 5,5 u. $7 \cdot 10^6$ eV an. Die 2, 4 u. $7 \cdot 10^6$ eV-Linien können in Beziehung gebracht werden mit Energieunterschieden der Protonengruppen. Für die Erzeugung der Protonen u. somit auch der γ-Strahlen wird folgende Rk. angenommen: $B^{10} + H^2 \longrightarrow B^{11} + H^1$. Die $5{,}5 \cdot 10^6$ eV-Linie wird in Verb. gebracht mit C^{12} im Falle des Be, das mit α-Teilchen beschossen worden ist. Der Absorptionskoeff. in Pb geht aus der obigen Linienkombination hervor. Ebenso ist das Verhältnis von positiven zu negativen Elektronen (0,05) aus dem dünnen Pb-Absorber das gleiche, wie es erzeugt worden wäre aus einer einfachen γ-Strahllinie von etwa $5 \cdot 10^6$ eV u. stimmt deshalb mit der obigen gemischten Strahlung überein. (Physic. Rev. [2] **46**. 1109—10. 15/12. 1934. California Inst. of Techn.) G. SCHMIDT.

H. Smereker und **K. Juris**, *Messung der β-Strahlung des Radiums in r-Einheiten.* Diskussion der Bedingungen einer definitionsgemäßen Messung der β-Strahlen des Ra in *r*-Einheiten. Durchführung der Messung mittels einer Kleinkammer aus Kohle in Verb. mit einem STRAUSSschen Megapion. Es werden die Resultate der Messungen der β-Strahlenintensität des Ra in Abhängigkeit von der Distanz Präp.-Kammermitte u. von der Filterung (Al u. Cellon) angegeben. Es ergibt sich unter anderem, daß die Intensität der ungefilterten β-Strahlung 200 mal größer ist als die Intensität der γ-Strahlung bei gleicher Ra-Menge. Während die γ-Strahlung von 1 mg Ra (Ra B+RaC) in 1 cm Entfernung 8,6 *r*/Std. liefert, ergibt die ungefilterte β-Strahlung der gleichen Ra-Menge 1720 r/Std. — Auf Grund der vorliegenden Unterss. erscheint den Vff. die Dosierung der Kathodenstrahlen in *r*-Einheiten grundsätzlich möglich. (Strahlentherapie **52**. 327—37. 23/2. 1935. Wien. Staatl. autorisierte Radiumtechn. Vers.-Anstalt.) LESZYNSKI.

H. Kulenkampff, *Untersuchungen an Ultrastrahlungskorpuskeln.* Kurzer Bericht über die C. **1935**. I. 354 ref. Ergebnisse der gemeinsam mit H. MASZ durchgeführten Unterss. (Z. techn. Physik **15**. 572—73; Physik. Z. **35**. 996—97. 1934. München.) SKAL.

J. C. Street und **R. H. Woodward**, *Zählereichung und Höhenstrahlungsintensität.* Durch Best. der Wirksamkeiten u. der effektiven Voll. wird eine absolute Eichung einer Reihe von Zählern erhalten. Die Anzahl der mit diesen Zählern beobachteten ionisierenden Höhenstrahlen beträgt $0{,}08 \pm 0{,}028$ pro qcm pro Min. pro Winkeleinheit senkrecht zum Meeresspiegel. Die Anzahl der Höhenstrahlen aus allen Richtungen beläuft sich auf $1{,}48 \pm 0{,}055$ pro qcm pro Min. Eine Verb. dieser Ergebnisse mit den MILLIKANschen Ionisationskammermessungen liefert eine mittlere spezif. Ionisation von $100 \pm 3{,}7$ Ionenpaaren pro cm Weg eines Strahles. (Physic. Rev. [2] **46**. 1029—34. 15/12. 1934. Harvard Univ.) G. SCHMIDT.

J. A. Prins, *Bemerkung zu einer Arbeit von F. Jentzsch und H. Steps: „Die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex bei Röntgenstrahlen."* Richtigstellung einiger Angaben von JENTZSCH u. STEPS (C. **1935**. I. 520) hinsichtlich einer früheren Arbeit des Vf. (vgl. C. **1928**. I. 2694). (Z. Physik **92**. 690—91. 7/12. 1934. Groningen.) SKALIKS.

Karl Meisel, *Vorschläge zur einfachen Reproduktion und Beurteilung von Debye-Aufnahmen.* Für eine objektive Reproduktion u. annähernde Photometrierung von DEBYE-Aufnahmen wird — an Stelle der häufig zu kostspieligen u. zeitraubenden Aufnahme einer Photometerkurve — eine photograph. Abbildung des Äquators der Original-

aufnahme bzw. einer Kopie derselben vermittels eines Parallel- bzw. eines Keilspaltes vorgeschlagen. Einige solcher Abbildungen werden wiedergegeben. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **90.** 92—95. Jan. 1935. Hannover, Techn. Hochschule, Inst. f. anorgan. Chemie.) SKALIKS.

H. S. Schdanow, *Bestimmung der Kornzahl im Bereiche von 1—100 μ auf Grund der Debye-Scherrer-Aufnahmen.* Es wird ein Verf. zur Ermittlung der Kornzahl (Anzahl Kryställchen in der Vol.-Einheit eines Pulvers oder Metalls) auf Grund der DEBYE-SCHERRER-Methode beschrieben, das für Lineardimensionen der Krystallite zwischen 1 u. 100 μ, entsprechend einer Änderung der Kornzahl im Verhältnis $1 : 10^6$ anwendbar ist. Eine Formel wird angegeben, welche die Kornzahl pro Vol.-Einheit aus der Zahl der Interferenzflecke der DEBYE-SCHERRER-Ringe zu berechnen erlaubt. Das Verf. wurde an der Unters. der Rekrystallisation von Cu erprobt. Durch quantitative Auswertung der Röntgenogramme lassen sich Kurven gewinnen, welche die Veränderung der Kornzahl mit der Temp. u. Dauer der Glühung zeigen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **90.** 82—91. Jan. 1935. Moskau, Inst. f. Nichteisenmetalle [Ginzwetmet], Röntgenograph. Lab.) SKALIKS.

Ludo K. Frevel und **Emil Ott**, *Röntgenuntersuchung von Indium und dem System Indium-Silber.* Es wurden Pulveraufnahmen von *Indium* (99,91% rein) mit NaCl als Vergleichssubstanz in dem Temp.-Bereich von —25° bis 141° angefertigt. Bei 22° betrugen die Kantenlängen des flächenzentriert tetragonalen Elementarkörpers $a = 4{,}588$ Å, $c = 4{,}938$ Å. Die Ausdehnungskoeff. in den Richtungen [100] u. [001] errechneten sich aus den Diagrammen zu $\alpha_a = 5{,}6 \times 10^{-5}$ u. $\alpha_c = 1{,}3 \times 10^{-5}$. — Außerdem wurden 7 *Indium-Silberlegierungen* röntgenograph. untersucht. Die folgenden Phasen wurden nachgewiesen: 1. flächenzentriert tetragonale feste Lsg. von Ag in In, 2. eine wahrscheinlich pseudohexagonale komplexe Phase, 3. eine flächenzentriert kub. In-reiche Phase, 4. eine hexagonale Phase mit dem Achsenverhältnis $c/a = 1{,}588$ u. 5. eine flächenzentriert kub. feste Lsg. von In in Ag. (J. Amer. chem. Soc. **57.** 228. Jan. 1935. Baltimore, Chem. Inst., JOHNS HOPKINS Univ.) GOTTFRIED.

R. Fricke und **P. Ackermann**, *Über Wärmeinhalt und Gitterstruktur aktiver Eisen(III)-Oxyde.* Bei der Entwässerung von synthet. Nadeleisenerz finden die Vff. calorimetr. um so energiereichere α-Fe_2O_3-Oxyde, je niedriger die Entwässerungstemp. liegt, u. zwar betragen die Energieunterschiede bis zu 5 kcal/Mol. Der Energieinhalt dieser „akt. Oxyde" läßt sich durch Tempern bei niedrigen Tempp. weitgehend verringern. Entsprechend verhalten sich die α-Fe_2O_3-Oxyde in partiell abgebauten Nadeleisenerzen. — Durch röntgenograph. Unterss. werden für die energiereichen Oxyde kolloidale Teilchendimensionen (auf der c-Achse senkrecht stehende Plättchen) u. ein geringerer Ordnungszustand nachgewiesen. Die beobachteten Vergrößerungen des Energieinhaltes müssen im wesentlichen auf diesem geringen Ordnungszustand beruhen, da die relativen Unterschiede der Teilchendimensionen bei weitem nicht zur Erklärung jener großen Energieunterschiede ausreichen. — Die extremen Unordnungszustände sind sehr instabil; sie gehen schon beim Tempern bei mäßigen Tempp. (z. B. 220°) stark zurück. — Die Vff. weisen auf die Bedeutung dieser Befunde für die Deutung u. Auswertung von Zers.- u. anderen Gleichgewichtsdrucken hin, u. betonen den Zusammenhang des katalyt. Verh. mit dem Ordnungszustand der Gitter. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40.** 630—40. 1934. Greifswald, Univ., Chem. Inst., Anorgan. Abt.) ZEISE.

C. A. Beevers und **H. Lipson**, *Die Krystallstruktur von Kupfersulfat-Pentahydrat, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$.* Ausführliche Mitt. über die C. **1934.** II. 2174 ref. Unters. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. **146.** 570—82. 1/10. 1934. Liverpool, Univ., GEORGE HOLT Physics Lab.) SKALIKS.

Henry Norris Russell, *Die Atmosphären der Planeten.* Inhaltlich wesentlich ident. mit dem C. **1935.** I. 1877 ref. Bericht. (Nature, London **135.** 219—26. 9/2. 1935. Princeton Univ.) ZEISE.

Arthur Adel und **V. M. Slipher**, *Die Atmosphären der großen Planeten.* Das Spektrum einer kontinuierlichen Lichtquelle wird durch eine absorbierende CH_4-Schicht von 2000 m-Atmosphären hindurch aufgenommen, um ähnliche Absorptionsintensitäten wie in den großen Planeten zu erhalten. Ein Vergleich der Planetenspektren mit jenem CH_4-Spektrum zeigt, daß die CH_4-Mengen der Atmosphären von Neptun u. Uranus viel größeren Schichtdicken entsprechen. Daher können nicht alle in den Planetenspektren beobachteten CH_4-Banden in jenem Laboratoriumsspektrum nachgewiesen

werden. Jene Banden haben eine außerordentlich komplexe Struktur (Überlagerung). Vff. folgern aus ihren Ergebnissen, daß die großen Planeten vorwiegend aus KW-stoffen aufgebaut sein können. Diese Folgerung wird durch die Tatsache gestützt, daß die mittleren D.D. dieser Planeten mit denen der meisten organ. Fll. vergleichbar sind. (Nature, London **134**. 148—49. 1934. Lowell-Observat. u. Univ. of Michigan.) ZEISE.

R. Wildt, *Die Atmosphären der großen Planeten.* Im Gegensatz zu ADEL u. SLIPHER (vgl. vorst. ref. Mitteilung) nimmt der Vf. in Anlehnung an JEFFREYS an, daß die 4 äußeren Planeten aus einem Kern von der D. 5,5 (ähnlich der Erde), einer dicken Eisschicht von der D. 1,0 (unter sehr hohem Druck) u. einer äußeren Schicht kondensierter Gase von der D. 0,35 (hauptsächlich H_2, stark komprimiert) aufgebaut sind. Das Massenverhältnis zwischen H u. den schweren Elementen ist dann von derselben Größenordnung wie in der Sonne. Die Existenz von NH_3 u. CH_4 ist mit einer Temp. der Planetenatmosphären von ca. 1000° absol. nicht verträglich. Bzgl. der ultravioletten Sonnenstrahlung scheinen jene Gase sehr stabil zu sein. (Nature, London **134**. 418—19. 15/9. 1934. Göttingen, Univ.-Sternwarte.) ZEISE.

*) **Hawley Snell**, *Der Starkeffekt im Molekülspektrum des Wasserstoffs.* Vf. studierte den STARK-Effekt im H_2-Spektrum mit einem 8,5-m-Konkavgitter-Spektrographen im Bereich zwischen H_α u. H_β. Die Beobachtungsrichtung war senkrecht zum elektr. Feld. Die Dispersion in der 1. Ordnung betrug 3,8 Å/mm bei H_α. Als Lichtquelle diente eine vom LO SURDO-Typ. Die Betriebsspannung betrug 12 000 V, die Stromstärke 5 mA u. die Feldstärke 89 700 bzw. 92 500 V/cm. In einer Tabelle sind 350 Linien mit ihrer Bezeichnung u. Wellenzahl, ihren Verschiebungen u. relativen Intensitäten sowie die unverschobenen bezeichneten Linien aufgenommen. Die Genauigkeit der Verschiebungsmessung beträgt ca. 0,1 cm^{-1}, bei scharfen u. intensiven Linien ca. 0,07 cm^{-1}. Eine weitere Tabelle enthält die nicht klassifizierten Linien, die eine Verschiebung aufweisen; darunter befinden sich 20 vom Vf. zum 1. Male ausgemessene Linien. (Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A. **234**. 115—44. 21/2. 1935. Montreal, Kanada, MC GILL Univ.) WINKLER.

Richard D. Present, *Über die 2-quantigen Σ-Zustände des Wasserstoffmoleküls.* Berechnung der Energie des H_2-Moleküls in den Zuständen $1s\sigma 2s\sigma^3\Sigma_g^+$ u. $1s\sigma 2p\sigma^1\Sigma_u^+$. Es wird eine Variationsmethode angewendet, die sich an die Berechnung des Grundzustandes durch JAMES u. COOLIDGE (C. **1933**. II. 2371) anschließt. Bei einer Approximation des Moleküls durch Eigenfunktionen der Atome oder des H_2^+-Ions hängt die Eigenfunktion nur von 4 Koordinaten ab; in der Rechnung des Vf. wird der Elektronenabstand als 5. Koordinate eingeführt, wodurch bessere Anpassung erzielt wird. Die berechneten Energien unterscheiden sich nur um einige 10^{-2} V von den experimentellen Werten. (J. chem. Physics **3**. 122—28. Febr. 1935. Harvard Univ.) EISENSCHITZ.

Jean-Marie Delfosse, *Ramanspektrum des Phosphorwasserstoffs.* Es wird das Ramanspektrum des fl. PH_3 aufzunehmen versucht u. dabei eine einzige Linie ($\Delta\nu$ = 2308 cm^{-1}) gefunden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] **20**. 1157—59. 1935. Laboratoire de l'Université de Louvain.) DADIEU.

Georges Bruhat und **Pierre Grivet**, *Das Drehvermögen von Quarz für senkrecht zur Achse verlaufende Strahlen und seine Dispersion im Ultraviolett.* Während nach den alten Messungen von VOIGT u. WEVER der Winkel ε, der die Elliptizität der beiden Hauptschwingungen im Quarz bestimmt, 14 Min. betragen soll, haben SZIVESSY u. SCHWERS (C. **1929**. II. 137) ihn unmeßbar klein gefunden. Vff. wiederholen daher die Best. für die violette u. ultraviolette Strahlung einer Hg-Lampe. Ergebnis: Die Absolutwerte des Winkels ε sind für alle untersuchten Quarzscheiben, deren Dicke 169 μ bis 2 mm beträgt, gleich groß. Wenn die Strahlen nicht hinreichend monochromat. sind, dann ergeben die dicken Scheiben zu kleine Werte von ε. Hierdurch erklärt sich der Befund von SZIVESSY u. SCHWERS. Die von den Vff. gefundenen ε-Werte nehmen von 14 Min. für λ = 5893 Å bis auf 38 Min. für λ = 2537 Å zu, so daß also die Elliptizität $\varepsilon/2$ nahezu umgekehrt proportional der Wellenlänge ist. Das Drehvermögen für senkrecht zur Achse verlaufende Strahlen hat das entgegengesetzte Vorzeichen des Drehvermögens parallel zur Achse. Die beiden Drehvermögen haben dieselbe Dispersion, u. die Kreiselflächen für die verschiedenen Strahlungen sind ähnliche Hyperboloide. Jene Werte für ε sind im Einklange mit dem neuerdings (C. **1935**. I. 1012) von SZIVESSY u. MÜNSTER

*) Spektrum organ. Verbb. vgl. S. 3267.

gefundenen Wert $\varepsilon = 14$ für $\lambda = 510$ mμ. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 1034 bis 1036. 12/11. 1934.) ZEISE.

E. Canals und **P. Peyrot**, *Die molekulare Streuung des Lichtes in fluoreszierenden Flüssigkeiten.* Originalbericht über die schon C. **1935**. I. 858 referierte, von BOUTARIC dargestellte Methode zum Nachweis sehr geringer Fluorescenzen in streuenden Fll. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 746—49. 1934.) DADIEU.

Jean Bouchard, *Einfluß der Viscosität auf die Abnahme des Fluorescenzvermögens der Lösungen gewisser Farbstoffe in Abhängigkeit von der Konzentration.* Die vorliegende Mitteilung stimmt inhaltlich überein mit der C. **1934**. I. 2893 ref. Arbeit. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 43—45. 1934.) ZEISE.

Jean Bouchard, *Einfluß der Viscosität auf die Abnahme des Fluorescenzvermögens der Lösungen gewisser Farbstoffe in Abhängigkeit von der Konzentration.* (Vgl. vorst. Ref.) Um den Einfluß der Viscosität des Lösungsm. von Farbstofflsgg. auf den Koeff. $k = 1/(A - B\varepsilon)$ im Ausdruck für das Fluorescenzvermögen $\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-kc}$ zu ermitteln (ε = spezif. Leitvermögen, c = Konz.), bestimmt Vf. mit dem von PERRIN angegebenen App. das Fluorescenzvermögen von wss. Lsgg. einiger Farbstoffe bei verschiedenen Konzz. u. Viscositäten; letztere werden durch Zugabe von Glycerin schrittweise erhöht. Bei der graph. Auftragung von log Φ gegen c ergibt sich eine Gerade, aus der k (Neigung) u. Φ_0 (Ordinatenabschnitt) abgelesen werden können. Die Ergebnisse zeigen, daß der Wert von Φ_0 merklich konstant bleibt, auch wenn die Viscosität sich erheblich ändert (im Verhältnis 1 : 1000). Dagegen variiert der Wert von k hierbei stark. Jedoch hat man zu berücksichtigen, daß die Abnahme des spezif. Leitvermögens mit zunehmendem Glyceringeh. eine Änderung von k bewirken muß. Aus den gefundenen k-Werten lassen sich diejenigen Werte k' berechnen, die k haben müßte, wenn ε den für das W. gültigen Wert in allen Lsgg. beibehalten würde. — Die mit Uraninlsgg. erhaltenen Ergebnisse werden mitgeteilt. Aus direkten Messungen der molekularen Diffusion von Farbstoffen ergibt sich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit sich in derselben Weise wie k' mit der Viscosität der Lsg. ändert. Hiernach könnte das Fluorescenzvermögen der Lsgg. mit der Diffusionsgeschwindigkeit zusammenhängen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 460—62. 1934.) ZEISE.

*) **N. Waterman** und **H. Limburg**, *Über durch Röntgenstrahlen hervorgerufene chemische Reaktionen und eine Methode, dieselben zu verfolgen.* Es wird eine neue Methode beschrieben, um die Änderungen, welche durch Röntgenstrahlung in Rk.-Gemischen bewirkt werden, auf elektrometr. Wege quantitativ zu verfolgen. An einem umkehrbaren Redoxsystem wird der Einfluß der Röntgenbestrahlung mit Hilfe dieser Methode untersucht. Beim *Chinon* besteht diese in einer Red., welche in erster Annäherung nach einer monomolekularen Rk. verläuft. Für prakt. Zwecke dürfte eine quantitative Strahlungsenergiebewertung auf diese Weise wohl erlaubt sein. Auch bei nicht umkehrbaren Systemen (*Methylenblau-Cystein*) werden von Röntgenstrahlung die Potentialsprünge in reproduzierbarer Weise beeinflußt, wobei auf eine Red. bzw. Oxydation des Systems zu schließen ist. Dabei treten einige Besonderheiten im Gange der Rk. auf. (Biochem. Z. **263**. 400—09. 1933. Amsterdam, Lab. d. Antoni van Leeuwenhoekhuis.) KOBEL.

N. Waterman und **H. Limburg**, *Über durch Röntgenstrahlen hervorgerufene chemische Reaktionen und eine Methode, dieselben zu verfolgen.* Angabe einer Tabelle zu vorstehender Arbeit. (Biochem. Z. **266**. 329. 1933.) KOBEL.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

M. Blackman, *Über den Temperaturgang der Dielektrizitätskonstanten von Ionenkrystallen.* Vf. diskutiert die Fehlerquellen einer von E. BRETSCHER (C. **1934**. I. 3596) angegebenen Formel für den Temp.-Koeff. der DE. von Ionenkrystallen, die keine gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten ergibt. Auf Grund der BORNschen Gittertheorie leitet er die Formel:

$$1/\varepsilon\,(d\,\varepsilon/d\,T) = [(\varepsilon - \varepsilon_0)/\varepsilon]\,[\alpha\, f_3'\,(n)/f_3\,(n)]$$

(ε = DE., $\sqrt{\varepsilon_0}$ = Brechungsindex, α = linearer Ausdehnungskoeff., $f_3\,(n)$ u. $f_3'\,(n)$ = Gittersummen) ab, die für NaCl bessere Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment ergibt als die BRETSCHERsche Formel. (Trans. Faraday Soc. **31**. 545—46. 1935. South Kensington, Imperial College.) BÜCHNER.

*) Photochem. Unterss. an organ. Verbb. vgl. S. 3267.

B. Fischelew, *Über den Durchgang von Elektronen durch die Oberfläche von Steinsalzkrystallen.* Bei Elektronenbeschießung von röntgenisierten Steinsalzkrystallen unter gleichzeitiger Beleuchtung sinkt der Kapazitätsstrom nicht bis auf Null. Diese Erscheinung wird durch die Bldg. einer Oberflächenladung u. ein teilweises Eindringen der Elektronen in den Krystall erklärt. Die in den Krystall eindringenden Elektronen sind auf demselben Energieniveau gebunden, auf dem die Elektronen sich bei der Ausbldg. der Polarisation bei lichtelektr. Leitung befinden. Von diesem Niveau werden sie durch Licht abgerissen u. dringen in den Krystall ein. (Physik. Z. Sowjetunion **5** 435—42. 1934. Tomsk, Sibir. Physik.-Techn. Inst., Lab. f. Elektronenforsch.) LESZ.

E. Grüneisen und **H. Reddemann**, *Elektronen- und Gitterleitung beim Wärmefluß in Metallen.* Vortrag über die C. **1935**. I. 202 referierten Unterss. u. Überlegungen. (Z. techn. Physik **15**. 535—39. Physik Z. **35**. 959—63. 1934.) SKALIKS.

Ernst Weber, *Das Versagen des Ohmschen Gesetzes bei hohen Stromdichten.* Die Vorstellung der Kompressibilität des Elektronengases wird in die Gleichung der metall. Leitung eingeführt. Man erhält dabei die von BRIDGMAN empir. gefundenen Abweichungen vom OHMschen Gesetz. Aus der Theorie wird eine Anzahl der freien Elektronen abgeleitet, welche etwa 1000-mal kleiner als die Anzahl der Atome (auf die Volumeneinheit bezogen) ist. Das Ergebnis ist das gleiche, ob nun die klass. oder die FERMIsche Energieverteilung angesetzt wird. Der Ausdruck für die Kompressibilität nach der FERMI-Statistik liefert als Minimum beinahe den gleichen Wert u. genau die gleiche Temp.-Abhängigkeit, wie sie die klass. Statistik liefern würde. (Bull. Amer. physic. Soc. **9**. Nr. 7. 8—9. Dez. 1934. Brooklyn, Polytechn. Inst.) ETZRODT.

J. H. de Boer, *Elektronenleitung als Folge einer nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung der Stoffe.* Von der Feststellung ausgehend, daß eine geringe Abweichung in der stöchiometr. Zus. einer Verb. im festen Zustand Störstellen in ihrem Gitter u. damit Halbleitereigg. zur Folge hat, geht Vf. auf die theoret. Behandlung dieser Erscheinungen ein. Sowohl die WAGNER-SCHOTTKYsche wie die WILSONsche Theorie führen zu keiner Übereinstimmung zwischen den z. B. bei CdO, ZnO oder NiO beobachteten u. errechneten Werten für die „spezif. Leitfähigkeit". Es wird darum angenommen, daß die Störstellen nicht im thermodynam. Gleichgewicht mit dem Salzgitter sind, sondern daß der Überschuß der Atome einer Art an Lockerstellen des Gitters absorbiert wird. Diese Anschauung erlaubt viele Eigg. der Elektronenleitung in Halbleitern besser zu verstehen. (Chem. Weekbl. **32**. 106—10. 23/2. 1935. Eindhoven, Niederlande, Physikal. Lab. d. Philips Glühlampenfabriken A. G.) WINKLER.

John G. Kirkwood, *Über die Theorie der starken Elektrolyte.* Vf. untersucht die bei der Ableitung der DEBYE-HÜCKELschen Gleichung eingeführten Näherungen vom Standpunkt der klass. statist. Mechanik aus u. bestimmt so weit wie möglich ihre quantitative Bedeutung. Es wird die Gültigkeit der DEBYEschen Näherung mit der ursprünglich festgelegten Beschränkung bestätigt. Abweichungen, die durch Fluktuationsterme u. VAN DER WAALSsche Kräfte hervorgerufen werden, werden roh geschätzt. Es wird eine Abänderung der BJERRUMschen Methode zur Behandlung von Ionen kleiner Größe u. hoher Wertigkeit entworfen. (J. chem. Physics **2**. 767—81. Nov. 1934. Massachusetts Inst. of Technology, Research Lab. of Phys. Chem.) GAEDE.

Raymond M. Fuoss, *Zwei sich auf Elektrolyte beziehende Theoreme.* (Vgl. HALPERN, C. **1934**. I. 3566.) Es wird festgestellt, daß die Fluktuationen der nach der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL berechneten durchschnittlichen totalen, elektrostat. Energie E der freien Ionen einer Elektrolytlsg., im zugänglichen Konz.-Bereich von zu vernachlässigender Größe sind. Wenn $\delta E = \{\bar{E}^2 - (\bar{E})^2\}^{1/2}$, dann ist $\delta E/\bar{E} = (-kT/2\bar{E})$; d. h. das Verhältnis der Fluktuation der Energie zur totalen Energie ist von der Größenordnung der Quadratwurzel des Verhältnisses der kinet. Energie pro Freiheitsgrad eines einzigen Atoms zur totalen elektrostat. Energie des Systems. Ferner leiten Vff. eine allgemeine Beziehung zwischen freier Energie F u. der durchschnittlichen elektrostat. Energie $\bar{E}$ ab. Für den Fall, daß das Durchschnittspotential um ein Ion durch die DEBYE-HÜCKELsche Formel gegeben ist, wird $F = 2\bar{E}/3$. (J. chem. Physics **2**. 818—21. Nov. 1934.) GAEDE.

George W. Vinal und **D. Norman Craig**, *Der spezifische Widerstand von Schwefelsäurelösungen und seine Beziehung zu Viscosität und Temperatur.* (Vgl. C. **1933**. II. 1563.) Es wird der spezif. Widerstand von schwefelsauren Lsgg. mit 15—45% Säure bei den Tempp. von +30 bis —40° in 5°-Intervallen gemessen, soweit nicht der Gefrierpunkt die Messungen unmöglich macht. Der spezif. Widerstand dieser Lsgg. ist bei 0° 1,7 mal größer als bei +40°, bei —40° ist er 5 mal so groß. Die Zus. der Lsg.

mit dem kleinsten Widerstand ist von der Temp. abhängig. Bei 18° hat eine 30,4%ig. Lsg. den kleinsten Widerstand, bei —25° eine 26,5%ig. Lsg. Sämtliche Ergebnisse sind tabellar. wiedergegeben. Es wird eine empir. Beziehung zwischen Widerstand, kinemat. Viscosität u. absol. Temp. gegeben, die für konz. Lsgg. in dem Temp.-Gebiet von +30 bis —40° Gültigkeit hat. (J. Res. nat. Bur. Standards **13**. 689—97. Nov. 1934. Washington.) GAEDE.

E. Lange, *Über die Natur der Quecksilbertropfelektrode und die Nichtanwendbarkeit der thermodynamischen Gleichgewichtsvorstellungen auf Lösungen unendlich kleiner Konzentration.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 255—65. 1934. — C. **1933**. I. 575. II. 3541.) R. K. MÜLLER.

J. Revenda, *Polarographische Untersuchungen mit der Quecksilbertropfelektrode.* Teil I. *Anodische Polarisation und der Einfluß der Anionen.* Sind die Anionen Cl′, Br′, J′, OH′, S″, CN′, CNS′, SO_3'' oder S_2O_3'' in großer Konz. in der elektrolysierten Lsg. vorhanden, so verursachen sie in der als Anode benutzten tropfenden Hg-Elektrode Depolarisation. Bei Konzz. von 10^{-3}-mol. u. kleiner bewirken sie auf den Stromspannungskurven Grenzströme, die der Konz. der Anionen proportional sind. Die Größe dieser Ströme entspricht den Grenzströmen, die durch Elektro-Nd. der Kationen an der tropfenden Hg-Kathode hervorgerufen werden, nur die Wrkg. der OH-Ionen ist doppelt so groß infolge ihrer großen Diffusionsgeschwindigkeit. Das Potential, bei dem die durch die Anionen hervorgerufene Depolarisation beginnt, liegt in 10^{-3}-n. Lsgg. für: S″ bei —0,70, CN′ bei —0,42, S_2O_3'' bei —0,30, SO_3'' bei —0,07, OH′ bei —0,00, Br′ bei +0,04, CNS′ bei +0,10 u. Cl′ bei +0,17 Volt. Die anod. Auflsg. des Hg in einer indifferenten Lsg., wie KNO_3, findet von +0,30 V an statt. Der depolarisierende Effekt der Cl-, Br-, J-, OH- u. S-Ionen wird auf Nd.-Bldg. mit den Hg-Ionen, u. der der CN-, CNS-, SO_3- u. S_2O_3-Ionen auf Komplexbldg. zurückgeführt. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**. 453—67. Okt. 1934. Prag, Charles Univ., Phys.-Chem. Inst.) GAEDE.

A. L. Ferguson und **G. M. Chen**, *Studien der Überspannung.* VII. *Entladungsphänomen an Elektroden, untersucht mittels eines elektromagnetischen Unterbrechers in Verbindung mit einem Oscillographen.* (VI. vgl. C. **1934**. I. 830.) Vff. beschreiben einen elektromagnet. Unterbrecher, der es ermöglicht, den Ladestrom nach jedem beliebigen Zeitintervall nach begonnener Ladung zu öffnen. Mit Hilfe dieses Unterbrechers u. gleichzeitiger Änderung im Oscillographen ist es möglich, Kurven, die verschiedene Potentialtypen darstellen, zu überlagern, entsprechend der direkten Methode u. an demselben Punkt den Ladestrom zu unterbrechen. Infolge der Trägheit des Schwingungssystems erscheint der Spannungsabfall über einem reinen Widerstand nicht senkrecht. Infolge der großen Trägheit, die das Schwingungssystem nahe dem Nullpunkt zeigt, ist es nicht möglich, zwischen Depolarisation u. einem Spannungsabfall zu unterscheiden, wenn die Polarisation weniger als 5 mVolt beträgt. Vff. betonen, daß nach ihren sämtlichen Unterss. kein Übergangs- oder Oberflächenwiderstand an platinierten Pt-Elektroden in 2-n. H_2SO_4 auftritt. (J. physic. Chem. **38**. 1117—25. Nov. 1934. Ann Arbor, Michigan, Univ. of Michigan, Dep. of Chem.) GAEDE.

*) **Paul Henkel** und **Wilhelm Klemm**, *Magnetochemische Untersuchungen.* XII. *Das magnetische Verhalten einiger flüchtiger Fluoride.* (XI. vgl. C. **1935**. I. 675.) Die Diamagnetismuswerte von GeF_4, SF_6, SeF_6, TeF_6, MoF_6, WF_6 u. UF_6 wurden experimentell bestimmt u. mit den theoret. Berechnungen nach ANGUS verglichen. Bei SF_6, SeF_6 u. TeF_6 stimmen die Werte gut überein, weniger gut bei GeF_4; bei MoF_6, WF_6 u. UF_6 sind die gefundenen Werte wesentlich kleiner als die berechneten (UF_6 paramagnet.). Da die Differenzen positiv sind, zeigen diese Stoffe einen geringen Paramagnetismus u. zwar entsprechend dem Gang der Differenz, kleinen Paramagnetismus bei MoF_6 u. WF_6 (analog den Sauerstoffverbb.) u. einen hohen Wert bei UF_6. (Z. anorg. allg. Chem. **222**. 70—72. 13/2. 1935. Danzig-Langfuhr, T. H., Inst. f. anorg. Chemie.) REUSCH.

Paul Henkel und **Wilhelm Klemm**, *Magnetochemische Untersuchungen.* XIII. *Die Fluoride von Kupfer, Nickel und Kobalt.* (XII. vgl. vorst. Ref.) Die magnet. Susceptibilitäten folgender Fluoride werden gemessen: CuF_2, NiF_2, CoF_2 u. CoF_3 bei —183°, —78° u. +20°. — Die Magnetismuswerte der Fluoride sind sehr klein; als Ursache werden Atombindungen zwischen den Metallionen angenommen. Bei einem Vergleich

*) Magnet. Unterss. an organ. Verbb. vgl. S. 3267.

der Magnetismuswerte der Fluoride mit denen der Chloride, Bromide u. Jodide ergibt sich, daß die Magnetismuswerte bei den Chloriden u. Bromiden am größten sind u. sowohl zu den Fluoriden (Atombindungen zwischen den Metallionen) als auch zu den Jodiden (Übergang in den metall. Zustand) absinken. (Z. anorg. allg. Chem. **222**. 73—77. 13/2. 1935.) Reusch.

G. W. Brindley und **F. E. Hoare**, *Magnetische Messung von Ionendeformationen in Krystallen.* Vff. haben geprüft, wie weit bei den Alkalihalogeniden Additivität der Diamagnetismuswerte vorhanden ist. Sie gilt innerhalb 1% mit Ausnahme der Chloride, Bromide u. Jodide von Lithium u. Caesium. Bei den letzteren ist die Ursache im Wechsel des Gittertypus zu suchen, bei den Li-Halogeniden treten besonders starke Abstoßungen zwischen den Anionen auf. Vff. schließen ganz allgemein, daß solche Abstoßungen Deformationen verursachen, die den Diamagnetismus erniedrigen. Entsprechend zeigen NH_4Cl u. NH_4Br (CsCl-Typ.) niedere Werte für den Diamagnetismus, während sich NH_4J (NaCl-Typ) n. verhält. (Nature, London **135**. 473—74. 23/3. 1935. Leeds u. Exeter, Univ.) Klemm.

A. W. Mitkewitsch, *Über einige Bedingungen, welche die magnetische Viscosität vergrößern.* Die magnet. Viscosität hängt von Materialeigg. u. von der magnet. Vorgeschichte ab. Aber auch die Art der Änderung des Magnetfeldes ist von großem Einfluß. Es erwies sich als günstig, der erregenden Magnetspule einen Widerstand parallel zu schalten. Dadurch werden Schwingungen beim Abschalten des Magnetstromes unterdrückt. Mit dieser Anordnung ließ sich die magnet. Viscosität größenordnungsmäßig erhöhen. An einem Eisendraht von 0,1 mm Durchmesser war der Effekt 30 Min. zu verfolgen. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] [N. S.] **1**. 531—37. 1934. Leningrad, Physico-Technical Inst.) Büchner.

Witold Jacyna, *Das Theorem der voraufgehenden Auswahl der willkürlichen Funktionen in der thermodynamischen Zustandsgleichung.* (Vgl. C. **1935**. I. 2324.) Vf. gibt einen analyt. Beweis für folgendes Theorem: „Wenn die spezif. Wärme bei konstantem Vol. als Temp.-Funktion angenommen wird: $c_v = f(t)$, dann hat die thermodynam. Zustandsgleichung unter den Auswahlbedingungen $v > o$, $\psi \geqq o$, $(\partial p/\partial v)_t \geqq o$ u. $\psi = \psi(t)$ die Form $p = \psi \cdot \varphi(v)$ u. gleichzeitig gilt dann für die innere Energie $U = F(t)$." Hierbei bedeutet t die empir. u. ψ die absol. Temp. Auf Grund dieses Theorems das früher (Z. Physik **25** [1924]. 133) bereits geometr. bewiesen worden ist, werden einige andere thermodynam. Sätze formuliert. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A. **1934**. 375—78. Okt./Nov. Leningrad.) Zeise.

W. Jacyna, **S. Derewjankin**, **A. Obnorsky** und **T. Parfentjev**, *Die Zustandsgleichung für Helium im mittleren Temperaturbereich.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. leiten auf Grund des von Jacyna (C. **1935**. I. 528) aufgestellten Theorems u. bekannter thermodynam. Beziehungen folgende Zustandsgleichung für He ab:

$$p\,v = R\,\psi + p\,[a_0 + t\,(a + a_1\,e^{\eta})],$$

wobei ψ die absol. Temp. ist u. die Koeff. aus den Messungen von Holborn u. Otto (C. **1926**. II. 1834), sowie Heuse u. Otto (C. **1929**. II. 2867) ermittelt werden: $a_0 = 0{,}002\,964$ cbm/kg, $a = -1{,}085 \cdot 10^{-6}$ cbm/kg·Grad, $a_1 = 1{,}193 \cdot 10^{-5}$ cbm/kg·Grad, $\eta = b\,p^{1/4}\,\psi$ u. $b = -6{,}85 \cdot 10^{-4}$ (kg/qm)$^{-1/4}$/° K. Wenn diese Werte von a_0 u. a_1 eingesetzt werden, dann folgt $p\,v = R\,\psi - a\,p\,[10\,\psi_0 - t\,(1 - 11\,e^{\eta})]$. Diese Gleichung stellt die Meßwerte im Temp.-Bereich von —150 bis 500° u. im Druckbereich von 0—100 kg/qcm mit einer Genauigkeit von 0,01% dar. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres. Ser. A. **1934**. 379—86. Okt./Nov. Leningrad.) Zeise.

A_3. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Cecil L. Wilson, *Umkehrung einer Emulsionsart.* Mischt man 1,4 g Ölsäure mit 70 ccm Bzl., 28 ccm W. u. 2 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH, so erhält man eine stabile Öl-in-W.-Emulsion; steigert man den NaOH-Zusatz auf 4 ccm (entsprechend nur 26 ccm W.), so erhält man eine Öl-in-W.-Emulsion u. freies Bzl., auf 6—14 ccm W.-in-Öl, auf 16—20 ccm Öl-in-W. — Zur Erklärung dieser Erscheinung wird herangezogen die Herabsetzung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung durch die Seife sowie der Ölsäureüberschuß im Bzl. (J. chem. Soc. London **1934**. 1360—61. Sept. Glasgow, Univ.) Reusch.

S. Bressler, **M. Katz** und **L. Kremnew**, *Über gelatinierte Emulsionen.* (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimi] **5**. 602—04. 1934. — C. **1934**. II. 738.) R. K. Müller.

M. O. Charmadarjan und **W. K. Markow**, *Der Einfluß der Reaktion des Mediums im Moment der Koagulation auf die Struktur des Silicagels.* I. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 165—74. 1934. — C. **1933**. II. 3547. **1934**. II. 739.) R. K. Müller.

W. P. Berdennikow, *Die Messung der Oberflächenspannung fester Körper.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 358—71. 1934. — C. **1933**. II. 3534.) R. K. Müller.

F. P. Bowden, *Über die Reichweite von Oberflächenkräften.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 384—92. 1934. — C. **1933**. II. 3400.) R. K. Müller.

B. W. Derjagin, *Mechanische Eigenschaft dünner Flüssigkeitsschichten.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 379—83. 1934. — C. **1934**. I. 6.) R. K. Müller.

W. P. Berdennikow, **S. Bressler**, **I. Selmanow** und **E. A. Strauf**, *Über die Struktur der Oberflächenschicht von Flüssigkeiten.* (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 584—90. 1934. — C. **1934**. II. 739.) R. K. Müller.

S. E. Bressler, **B. A. Talmud** und **D. L. Talmud**, *Über die Beweglichkeit der Moleküle in der Oberflächenschicht.* (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 596—601. 1934. — C. **1934**. II. 739.) R. K. Müller.

L. W. Janssen, *Die Struktur der elektrischen Doppelschicht.* (Vorl. Mitt.) (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 302—09. 1934. — C. **1933**. II. 3401.) R. K. Müller.

M. O. Charmadarjan und **B. I. Perwuschin**, *Über einige Erscheinungen bei der Bewegung einer der Elektroden im Elektrolyten und über das elektrokinetische Potential.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 310—13. 1934. — C. **1933**. II. 3402. **1934**. II. 739.) R. K. Mü.

A. I. Rabinowitsch, *Elektrolytadsorption und ζ-Potential.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 290—301. 1934. — C. **1933**. II. 3401.) R. K. Müller.

B. P. Nikolski, *Die Eigenschaften der Doppelschicht und die Austauschadsorption von Ionen an nichtmetallischen Oberflächen.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 266—75. 1934. — C. **1933**. II. 3401.) R. K. Müller.

H. R. Kruyt, *Capillarelektrische Untersuchungen an Silberhaloidsalzen.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 284—89. 1934. — C. **1933**. II. 3401.) R. K. Müller.

M. Polanyi, *Adsorption und Capillarkondensation.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 148—54. 1934. — C. **1933**. II. 3400.) R. K. Müller.

M. M. Dubinin, *Capillarkondensation von Dämpfen in porösen Sorbentien.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 155—64. 1934. — C. **1933**. II. 3400.) R. K. Müller.

D. L. Talmud, *Die mechanischen Eigenschaften der Adsorptionsschichten und die Stabilität von Schäumen und Emulsionen.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 372—78. 1934. — C. **1933**. II. 3402.) R. K. Müller.

P. A. Rehbinder und **N. A. Kalinowskaja**, *Die Erniedrigung der Oberflächenenergie und der Härte (Dispersionsarbeit fester Stoffe) durch Adsorptionsschichten.* (Unter Mitarbeit von **E. K. Wenstrem**.) (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 332—57. 1934. — C. **1933**. II. 3402.) R. K. Müller.

S. S. Roginski, *Über die aktivierte Sorption.* Zusammenfassende Darst. mit Beispielen aus der Literatur: Die Existenz verschiedener Adsorptionstypen; Hauptanomalien; Kinetik der aktivierten Sorption; untersuchte Systeme; Parallelismus mit der Lsg.; Zusammenhang mit der Katalyse; Mechanismus der aktivierten Sorption. (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 175—208. 1 Tafel. 1934. Leningrad, Inst. f. chem. Phys.) R. K. Mü.

R. Ch. Burschtein, **P. I. Lewin** und **S. M. Petrow**, *Aktivierte Adsorption von Gasen an Kohle.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 209—18. 1934. — C. **1933**. II. 3551.) R. K. Mü.

L. K. Lepin, *Die Oberflächenoxyde der Kohle und die Adsorption gelöster Stoffe.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 276—83. 1934. — C. **1933**. II. 3401.) R. K. MÜLLER.

A. Frumkin, *Ionenadsorption an Metallen und Kohle.* (Chem. J. Ser. W. J. physik. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. W. Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 240—54. 1934. — C. **1933**. II. 3401.) R. K. MÜLLER.

Valentin Kirejew und **N. D. Ssologub**, *Über die Adsorption von Gemischen der Dämpfe gegenseitig löslicher Flüssigkeiten.* Die Adsorption von A. u. Ä. an akt. Kohle u. Silicagel aus den Luftdampfgemischen bei partiellen Drucken der Dämpfe von ca. 2—30 mm wird untersucht. Die Verss. ergeben, daß die Zus. des adsorbierten Anteils von der Natur des Adsorptionsmittels beeinflußt wird (selektive Adsorption des A. gegenüber dem Ä. durch das hydrophile Silicagel), daß aber dieser Faktor nur bei kleinen Mengen des adsorbierten Dampfgemisches eine Rolle spielt. Wichtiger ist die Verschiebung der Zus. bei der gewöhnlichen Kondensation eines Dampfgemisches, indem die Zus. des adsorbierten Gemisches durch die Zus. des mit dem Dampfgemisch koexistierenden fl. Gemisches bestimmt wird. — Der Temp.-Einfluß (Unterschiede von 10—20°) erwies sich als unbeträchtlich. — Die adsorbierte Menge hängt hauptsächlich vom Sättigungsgrad des Gemisches ab. (Kolloid-Z. **69**. 222—25. Nov. 1934. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chemie.) GURIAN.

Hermann Engelhard und **Walter Stiller**, *Die Anwendung der Wasserdampfdruckisotherme von aktiver Kohle auf ihr Verhalten gegenüber Phosgen.* Nach Verss. der Vff. zeigt akt. Kohle, die durch Entwässern von nasser Kohle erhalten wurde, bei gleichem W.-Geh. eine bessere Resistenzzeit gegen $COCl_2$ als eine Kohle, die aus trockener Kohle durch Bewässern gewonnen worden ist. Der Unterschied entspricht den Dampfdruckdifferenzen der beiden Äste der Wasserdampfdruckisotherme von Aktivkohlen. Vff. suchen dies Verh. durch die Annahme zu deuten, daß der zugeführte W.-Dampf vorwiegend die Zugänge zu den Poren versperrt. Hierdurch wird auch die beobachtete Abnahme der Resistenzzeit bei Beginn der Dampfaufnahme verständlich. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**. 833—36. Dez. 1934.) ZEISE.

Erich Boye, *Über die Desorption von Äther aus bewegten Aktivkohlenpulvern durch bewegten Wasserdampf.* Im Anschluß an die früheren Arbeiten (vgl. C. **1935**. I. 1836) wurde nach Adsorption von Ä.-Dampf an Aktivkohlen unter denselben Bedingungen die Verdrängung des Ä. durch bewegten auf 180° erhitzten W.-Dampf untersucht. Der Dampfstrom hatte eine konstante Geschwindigkeit von 21 cm/sec u. 1 g beladene Kohle wurde stets mit 1000 ccm Dampf in Rk. gebracht. — Es zeigte sich, daß der Beladungsabfall bei hochakt. Kohle geringer ist, wobei die von der Dampfmenge desorbierten Ä.-Mengen in umgekehrtem Verhältnis zu den Kohleaktivitäten stehen. — Prakt. ergaben die Verss., daß zur Desorption von 10 kg hochakt. Kohle bei einer Beladung von 30,8% (3,08 kg Ä.) 8,7 kg W.-Dampf benötigt werden. Es bleibt eine Restbeladung von 0,4% = 40 g Ä. zurück, deren Desorption unrentabel erscheint, da sie weitere 8 kg Dampf erfordern würde. (Kolloid-Z. **69**. 218—22. Nov. 1934. Darmstadt, Inst. f. chem. Technologie d. T. H.) GURIAN.

M. Péronnet und **P. Crété**, *Über die Adsorption von Salol und Aspirin aus alkoholischer Lösung an aktivierter Kohle.* Salol u. Aspirin werden aus alkoh. Lsg. stark von Aktivkohle adsorbiert. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist anfänglich groß u. nähert sich asymptot. Null; das Gleichgewicht ist erst nach vielen Stdn. erreicht. Bei gleichen Konzz. wird Salol stärker adsorbiert als Aspirin, wahrscheinlich infolge seines größeren Mol.-Gew. u. seiner geringeren Löslichkeit. Chem. Änderungen treten durch den Kontakt mit der Kohle nicht ein. Die FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme gilt für Aspirin im ganzen untersuchten Konz.-Bereich (bis ca. 0,2-n.), für Salol nur bis 0,03-n. (J. Pharmac. Chim. [8] **20**. (126.) 359—67. 16/10. 1934.) ERBE.

Georg-Maria Schwab, *Zur Adsorption des Äthylens an aktiven Zentren des Nickels.* Vf. zeigt, daß die Meßergebnisse von ZUR STRASSEN (C. **1934**. II. 2039) bzgl. der Äthylenhydrierung an kompaktem Ni in dem störungsfreien Gebiete kleiner Drucke einer quantitativen Behandlung im Sinne der Kinetik von LANGMUIR-HINSHELWOOD zugänglich sind, wobei man Aufschluß über die Temp.-Abhängigkeit des Koeff. b in der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme $\sigma = b\,p/(1 + b\,p)$ erhält (σ = bedeckter Flächenbruchteil, p = Partialdruck). Ferner zeigt Vf., daß auf diesem Wege die letzten Diskrepanzen beseitigt werden können, die jener Autor zwischen seinen Ergebnissen u. bekannten Zahlenwerten gefunden hat. Die so berechnete Adsorptionswärme des C_2H_4 an Ni (17,3 kcal) stimmt mit der von SCHUSTER (C. **1931**. II. 3431)

calorimetr. bestimmten Adsorptionswärme für die akt. Zentren (16 kcal) prakt. überein. (Z. physik. Chem. Abt. A. **171**. 421—24. Dez. 1934. München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.) ZEISE.

Maurice Holderer, *Warum benetzt Wasser das Glas?* Wenn das W. wirklich nach RÖNTGEN (1897) eine Lsg. von Eis (d. h. von polymerisiertem W.) in nicht polymerisiertem W. ist, dann sollten die O-Atome der W.-Moll. auch eine Affinität für die O-Atome im Glas haben, so daß Verbb. zwischen dem W. u. Glas entstehen müßten. Entsprechend sollten alle sauerstoffreichen Stoffe (z. B. auch Holz) vom W. benetzt, dagegen alle sauerstoffarmen Stoffe (z. B. die Fette) nicht benetzt werden. Ferner muß hiernach eine Spur von Oxyd auf Hg genügen, um dies benetzend zu machen; dabei soll jedes O-Atom des Oxyds 2 Valenzen gegen das Glas u. die anderen Valenzen gegen das Hg betätigen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 1046. 12/11. 1934.) ZEISE.

B. Anorganische Chemie.

C. Stüber, A. Braida und G. Jander, *Über die Farbe und den Verteilungszustand von Tellursäure und Alkalitelluraten in wässerigen Lösungen verschiedener* $[H^+]$. Es ist festgestellt worden, daß Alkalitelluratlsgg. eine dunklere Farbe — im weiteren Sinne des Wortes — als Tellursäurelsgg. haben. Die Tellursäure verhält sich wie eine anorgan. Indicatorsäure, deren Farbwechsel im ultravioletten Bereich des Lichtes vor sich geht. Es werden exakte Messungen der Absorptionsspektren von Tellursäurelsgg. verschiedener H'-Konzz. ausgeführt u. der Verteilungszustand der gel. Tellursäure u. der Alkalitellurate ermittelt. Das opt. Absorptionsvermögen rein wss. u. mit $HClO_4$ versetzter Tellursäurelsgg. liegt rund 50 mμ weiter im Ultraviolett als das der Alkalitelluratlsgg. Eine Änderung des Verteilungszustandes (Kondensationsrk.) bei Veränderung der H'-Konz. findet nicht statt. Durch Diffusionsverss. wird nachgewiesen, daß sowohl die Tellursäure, als auch das saure oder neutrale Kaliumtellurat monomolekular in ihren Lsgg. vorliegen. Es wird angenommen, daß die Ursache der sehr verschiedenen Absorption in einer intramolekularen Umlagerung etwa nach dem Schema:

$$\underset{\text{Form I}}{Te(OH)_6} \rightleftharpoons \underset{\text{Form II}}{H_2TeO_4 \cdot aq} \rightleftharpoons H^+ + (HTeO_4 \cdot aq)^-$$

zu suchen ist, wobei I der freien Tellursäure entspricht. Vff. weisen auf die Bedeutung der Befunde im Zusammenhang mit der Frage nach den Konst.-Prinzipien der als „Heteropolysäuren" bezeichneten Klasse höhermolekularer Verbb. hin. (Z. physik. Chem. Abt. A. **171**. 320—30. Dez. 1934. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem.) GAEDE.

Günther Balz und Werner Zinser, *Über den thermischen Zerfall der Metallborfluoridammoniakate.* Für die Metallborfluoridammoniakate $Ni(NH_3)_6(BF_4)_2$, $Ag(NH_3)_2 \cdot BF_4$, $Cd(NH_3)_6(BF_4)_2$, $Co(NH_3)_6(BF_4)_3$, $Cr(NH_3)_6(BF_4)_3$ u. das durch Behandeln von $Zn(NH_3)_4(BF_4)_2$ mit fl. NH_3 erstmalig dargestellte $Zn(NH_3)_6(BF_4)_2$ wird der therm. Zerfall eingehend untersucht. Die Druckänderungen im Tensieudiometer u. Analysen der Zerfallsprodd. ergeben das folgende Bild: Nur das $Cd(NH_3)_6(BF_4)_2$ u. das $Zn(NH_3)_6 \cdot (BF_4)_2$ spalten reversibel NH_3 ab u. gehen dabei in die entsprechenden Tetramminsalze über. Diese zerfallen bei weiterem Abbau ebenso wie $Ni(NH_3)_6(BF_4)_2$ in irreversibler Rk., wobei Metallfluorid NH_3 u. ein als Sublimat auftretendes Kondensationsprod. $BF_3 \cdot NH_3$ entstehen nach

$$Me(NH_3)x\,(BF_4)_2 \longrightarrow MeF_2 + 2\,BF_3 \cdot NH_3 + (x - 2)\,NH_3.$$

Bei dem Abbau des $Cr(NH_3)_6(BF_4)_3$ tritt gleichzeitig Selbstred. ein, die Gleichung verläuft nach $3\,Co(NH_3)_6(BF_4)_3 \longrightarrow 3\,CoF_2 + 6\,BF_3 \cdot NH_3 + 3\,BF_4NH_4 + 8\,NH_3 + {}^1/_2\,N_2$. Das $Ag(NH_3)_2BF_4$ wird infolge dieser Selbstred. quantitativ zu metall. Ag abgebaut nach $3\,Ag(NH_3)_2BF_4 \longrightarrow 3\,Ag + 3\,NH_4BF_4 + 2\,NH_3 + {}^1/_2\,N$. Dichtemessungen, die nach dem Hochvakuumverf. vorgenommen worden sind, ergeben nur bei der Cobalt- u. bei der Chromverb. für das Ammoniakvolumen wesentliche Abweichungen von dem n. Wert. (Z. anorg. allg. Chem. **221**. 225—48. 16/1. 1935. Stuttgart, Lab. f. anorg. Chem. u. anorg. Technologie, Techn. Hochsch.) ELSTNER.

Joseph K. Marsh, *Bemerkungen über die Darstellung von reinen Europium-, Gadolinium- und Terbiumverbindungen. Europium* kann gereinigt werden durch elektrolyt. Trennung von $Eu_2(SO_4)_3$ an einer amalgamierten Bleikathode, *Gadolinium* durch fraktionierte Krystallisation der Magnesiumnitratdoppelsalze, *Terbium* durch fraktionierte Krystallisation der Dimethylphosphate. (J. chem. Soc. London **1934**. 1972—74. Dez. The Queen's Univ. of Belfast.) REUSCH.

Jaroslav Milbauer und **Josef Doškař**, *Über die Darstellung von Calciumchromat auf nassem Wege.* Ausführlichere Wiedergabe der C. **1933.** II. 3171 ref. Arbeit. (Sborník Masarykovy Akad. Práce **8.** Nr. 8. 42—59. 1934. Prag, Tschech. Techn. Hochsch., Lab. f. anorg. Technologie.) R. K. MÜLLER.

A. Girard und **G. Chaudron**, *Beitrag zu der Untersuchung der Entwässerung des natürlichen und künstlichen Lepidocrocits.* Der Verlauf der Entwässerung von natürlichem u. künstlichem Lepidocrocit in der Luft u. im Vakuum wird durch thermomagnet. Analyse verfolgt. Erhitzt man natürliches Lepidocrocit an der Luft, so beginnt die erste magnet. Anomalie bei etwa 300°, die dem Übergang des Hydrates zu dem kub. γ-Fe_2O_3 entspricht. Ein scharfer Knick bei 500° zeigt den Übergang des γ-Fe_2O_3 in das rhomboedr. α-Fe_2O_3 an. Eine weitere kleine Anomalie scheint anzudeuten, daß die Entwässerung des Monohydrates in zwei Phasen verläuft; die intermediäre Phase läßt sich jedoch röntgenograph. nicht nachweisen. Beim Erhitzen im Vakuum tritt neben dem γ- u. α-Fe_2O_3 noch das magnet. Fe_3O_4 auf, das sich aus dem γ-Fe_2O_3 bildet. Jedoch läßt sich in diesem Fall die Existenz des γ-Fe_2O_3 röntgenograph. nicht nachweisen, sie kann nur aus dem Vorhandensein des Fe_3O_4 geschlossen werden. Für den künstlichen Lepidocrocit ergibt die thermomagnet. Analyse ganz ähnliche Ergebnisse wie bei dem Naturprod. Ganz allgemein ist das künstliche Hydrat weniger stabil. Es wurde weiter das Monohydrat untersucht, das durch Hydrolyse aus Na-Ferrit entsteht. Es ergab sich, daß sich hier ebenso wie bei dem Lepidocrocit zunächst γ-Fe_2O_3 bildet. Das Hydrat selbst ist sehr wenig haltbar, schon in kochendem W. verliert es sein W. Dagegen ist das aus ihm entstehende γ-Fe_2O_3 sehr stabil; erst nach Erhitzen auf 700° wandelt es sich in α-Fe_2O_3 um. (Bull. Soc. chim. France [5] **2.** 119—25. Jan. 1935. Lille, Inst. f. angew. Chemie.) GOTTFRIED.

K. A. Jensen, *Zur Konstitution der Phosphatkomplexe des Eisens und Aluminiums.* Da, wie durch Verss. gezeigt wird, die Löslichkeit von $FePO_4$ u. $AlPO_4$ in chlorid- u. phosphathaltigen sauren Lsgg. mit der Phosphationenkonz. steigt, aber unabhängig von der Chlorionenkonz. ist, liegen in diesen Lsgg. reine Phosphatokomplexe u. nicht die von einigen Autoren angenommenen Chlorophosphatokomplexe vor. Der starke Anstieg der molaren Leitfähigkeit von mit H_3PO_4 versetzten $FeCl_3$-Lsg. durch Verdünnen wird auf die Bldg. von kolloidalem Ferriphosphat u. HCl zurückgeführt. Die von RICCA u. MEDURI (vgl. C. **1934.** II. 744) beschriebene Verb. $Ag_3FePO_4Cl_3$ wird als Gemisch von AgCl u. $FePO_4$ angesprochen, deren kolloide Lsgg. einander koagulieren. (Z. anorg. allg. Chem. **221.** 1—5. 11/12. 1934. Kopenhagen, Chem. Lab. d. Univ.) ELSTNER.

J. V. Dubský und **T. Berger**, *Komplexsalze des Brechweinsteins.* Bei der Einw. verschiedener Ammoniakate auf Brechweinstein kann dessen K-Ion substituiert werden. So werden mit Hexamminsalz, Oktammindioldikobaltsalz, Tetraäthylendiamintetroldiaquokobalt-II-dikobalt-III-salz bzw. Hexaäthylendiaminhexoltetrakobalt-III-salz die Verbb.

$$\text{I}\quad [C_4H_4O_7Sb]_4[(NH_3)_4Co{<}^{OH}_{OH}{>}Co(NH_3)_4] + 3\,H_2O$$

$$\text{II}\quad [C_4H_4O_7Sb]_4\left[(H_2O)_2Co\left({}^{HO}_{HO}{>}Co\,en_2\right)_2\right] + 4\,H_2O \text{ u.}$$

$$\text{III}\quad [C_4H_4O_7Sb]_3\left[Co\left({}^{OH}_{OH}{>}Co\,en_2\right)_3\right](NO_3)_3 + 5^1/_2\,H_2O$$

dargestellt. (Z. anorg. allg. Chem. **221.** 367—68. 28/1. 1935. Brünn, Inst. f. analyt. Chem. d. MASARYK-Univ.) ELSTNER.

D. Totoiescu, *Über das Verhalten wäßriger Ammoniumsulfidlösungen zum Manganoion.* Es wird gefunden, daß gealterte Ammoniumsulfidlsgg. bei Ggw. von Ammonsalzen mit Beginn der S-Ausscheidung ihre fällende Wrkg. gegenüber $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen verlieren u. daß KCN einen ähnlichen Einfluß hat, wie die Ammoniumsalze. Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen Ammoniumsulfidlsgg. ergeben nur geringe Unterschiede der Dissoziation von Ammoniumsulfid u. -polysulfidlsg. (dargestellt durch Auflösen von Schwefelblumen). Das Ausbleiben der Fällung beruht auf der durch Ammoniumsalze verminderten Hydrolyse u. Dissoziation des Ammoniumpolysulfids. Bei Ggw. von KCN werden ähnliche Verschiebungen angenommen. (Z. anorg. allg. Chem. **221.** 182—86. 28/12. 1934. Cernauţi, Rumänien, Anorgan.-Chem. Inst. d. Univ.) ELSTNER.

H.-J. Born und **R. Mumbrauer**, *Eine einfache Nachweismethode für die Bildung komplexer Bleialkalihalogenide.* Vff. schütteln die mit Bleichlorid gesätt. Alkalichloridlsgg. — NaCl, KCl, NH_4Cl —, nachdem sie diese mit festem, vorher mit H_2O ge-

schütteltem Bleichlorid versetzt u. mit Thorium-B-Lsg. indiziert haben, bei konstanter Temp. verschieden lange u. untersuchen die Lsgg. u. die Bodenkörper auf ihre Aktivität. Sie wenden je eine verd. u. eine konz. Lsg. des Alkalichlorids an u. wählen diese zu beiden Seiten des Löslichkeitsminimums (vgl. v. ENDE (Z. anorg. allg. Chem. **26** [1901]. 148 u. KENDALL u. C. H. SLOAN, J. Amer. chem. Soc. **47** [1925]. 2306), so daß in beiden die Löslichkeit des $PbCl_2$ gleich groß ist. Dadurch ist für die Korngrößenänderung des Bleichlorids der gleiche Effekt zu erwarten. Bei den KCl- u. NH_4Cl-haltigen Lsgg. steigt in den konz. Lsgg. der prozentuale Thorium-B-Geh. des Nd. rasch an, in den verd. Lsgg. dagegen nur sehr langsam. Die Deutung, daß es sich in den konz. Lsgg. um die Ausscheidung eines neu entstehenden Komplexes handelt, kann dadurch belegt werden, daß in vorbereiteten Lsgg., in denen durch Schütteln der zunächst Thorium-B-freien Lsgg. mit Bleichlorid die Umwandlung eingeleitet wird, nach zunehmender Vorbehandlungszeit in der Zeiteinheit weniger Thorium B in den Bodenkörper geht. Die mit NaCl-Lsgg. vorgenommenen Verss. ergeben keine Anzeichen für die Existenz eines komplexen Natriumbleichlorides. Die Austauschgeschwindigkeit zwischen dem Blei in der Lsg. u. dem Blei im Bodenkörper ist bei der konz. u. verd. Lsg. gleich, u. die Vorbehandlung des Bleichloridbodenkörpers mit $NaCl$-$PbCl_2$-Lsg. bedingt keine Veränderung der Umwandlungsgeschwindigkeit. (Z. anorg. allg. Chem. **221**. 354—62. 28/1. 1935. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie, Chem.-radioakt. Abteilung.) ELSTNER.

Arne Ölander, *Eine elektrochemische und röntgenographische Untersuchung von festen Thalliumamalgamen.* Vf. untersucht die intermediäre Phase der Thalliumamalgame mit 20—31% Tl, die flächenzentriert kub. Struktur hat, um festzustellen, ob sie bei der durch die Formel Tl_2Hg_5 gekennzeichneten Zus. geordnet aufgebaut ist oder nicht. Es werden ihre Elektrodenpotentiale u. deren Temp.-Koeff. für 16 verschiedene Zuss. bestimmt. Es zeigt sich, daß die Formel Tl_2Hg_5 unzweckmäßig ist, denn die Phase ist nicht bei dieser Zus. geordnet aufgebaut. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß ihr eine Ordnung bei $TlHg_2$, nicht aber bei $TlHg_3$, entspricht. Die Phase hat, entgegen früherer Annahme, keine Umwandlung nahe unterhalb ihres F. Zwischen 86 u. 90% Tl gibt es eine intermediäre Phase mit körperzentriert kub. Struktur. (Z. physik. Chem. Abt. A. **171**. 425—35. Dez. 1934. Stockholm, Inst. f. allgem. u. anorgan. Chem. d. Univ.) GAEDE.

Georges Denigès, *Über die Häufigkeit der Trimercurigruppe (HgX_2Hg_2) in den Komplexverbindungen des Quecksilbers (Familie der Turbithe).* Die bas. Hg-Komplexverbb. mit 3 Hg-Atomen im Molekül werden auf eine gemeinsame Formel (I) zurückgeführt, in der X = O, S, Se, NH, NR, ein Hydroxylamin-, Hydrazin- oder Harnstoffrest, A = Cl_2, Br_2, $(NO_3)_2$, SO_4, SeO_4 oder ein anderer zweiwertiger Säurerest sein kann. Nach dem für die Verb. mit X = O u. A = SO_4 bekannten Namen „Turbith" (Turpethum minerale) wird für die ganze Gruppe der Name „*Turbithe*" u. deren Einteilung nach X in Oxy-, Thio-, Seleno-, Imino-, iminosubstituierte, Hydroxylamin- (oder Isonitroso-), Hydrazin-, Harnstoff- usw. -turbithe vorgeschlagen. Die 3 ersten dieser Untergruppen werden besonders besprochen. Von den Oxyturbithen wurden die mit A = $(NO_3)_2$, SeO_4, TeO_4, $(BrO_3)_2$, $(JO_3)_2$, Cl_2 u. Br_2 dargestellt; von den Thioturbithen die mit A = SO_4, Cl_2, Br_2, F_2, $(NO_3)_2$, sowie das Acetat, das Propionat, ein Butyrat, ein Valerianat u. a. Hierher sind auch zu rechnen die Verbb. von BAUDRIMONT (II), PALM (III) u. SPRING (IV), sowie Verbb. des Typs V. — Von den Verbb.

I $Hg<^{X-Hg}_{X-Hg}>A$ II $Hg<^{S-Hg-PS_2}_{S-Hg-PS_2}$ III $Hg<^{S-Hg-SO_4}_{S-Hg-SO_4}>Hg$

IV $Hg<^{S-Hg-SO_4}_{S-Hg-S}>Hg$ V $Hg<^{S-Hg}_{O-Hg}>A$

mit X = NH waren sehr leicht darstellbar die mit A = F_2, Cl_2, Br_2, SO_4, HPO_4, $HAsO_4$ u. organ. Säureresten. (Bull. Trav. Soc. Pharmac., Bordeaux **71**. 97—109. 1933.) DEGN.

Kiang-Shu Chang und **Ya-Teh Cha**, *Die Löslichkeit von Cuprochlorid in konzentrierter Salzsäure.* Die Abhängigkeit der Löslichkeit von CuCl in wss. HCl-Lsgg. verschiedener Konzz. (1—12 Mol. HCl) von den HCl-Konzz. wird von Vff. bestimmt. Das gel. CuCl wird durch Titration u. in einer 2. sonst gleichen Vers.-Reihe durch Wägung ermittelt. Mit Hilfe der Löslichkeitsdaten wird sodann die Gleichgewichtskonstante $A_{CuCl_2^{--}}/(A_{Cl^-})^2$ bei 25° berechnet zu $2{,}04 \cdot 10^{-2}$. Die Gleichgewichtskonstante $A_{HCuCl_3^-}/A_{Cl^-}$ dagegen hat den Wert 0,85. Unter Verwendung des Gleichgewichtskonstantenwertes $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ wird endlich noch von Vff. eine Reihe von

Aktivitätskoeff. für $CuCl_3^{--}$ in verschiedenen Konzz. berechnet. (J. Chin. chem. Soc. **2**. 298—306. Dez. 1934. Nationale Zentral-Univ., Abt. Chemie.) E. HOFFMANN.

Kiang-Shu Chang und **Yen-Ming Liu**, *Die Löslichkeit von Cuprochlorid in alkoholischen HCl-Lösungen.* (Vgl. vorst. Ref.) In einer Reihe von Verss. bestimmen Vff. die Löslichkeiten von CuCl in alkoh. HCl-Lsgg. in Abhängigkeit von der HCl-Konz. bei 25°. Die Gleichgewichtskonstante für die Bldg. des Anions $CuCl_2^-$ in der Lsg. bei 25° wird aus den gewonnenen Daten zu 5,84 berechnet. Im Gegensatz zu den wss. HCl-Lsgg. scheint sich innerhalb des von Vff. untersuchten Konz.-Bereiches in den alkoh. HCl-Lsgg. kein $CuCl_3^{--}$-Anion zu bilden. (J. Chin. chem. Soc. **2**. 307—10. Dez. 1934. Nationale Zentral-Univ., Abt. Chemie.) E. HOFFMANN.

G. v. Hevesy und **T. Somiya**, *Über Platinschwarz.* Nach LUMMER u. KURLBAUM wird der Überzug von Platinschwarz auf Elektroden durch Elektrolyse von salzsaurer bleiacetathaltiger Platinchloridlsg. dargestellt. Vff. untersuchen die Bedeutung des Pb-Zusatzes bei diesem Verf. Reine salzsaure $PtCl_4$-Lsg. liefert nur graue oder hellbraune Ndd. Die nicht einfache Best. geringer Pb-Mengen im Platinschwarz gelingt durch Verwendung von mit Th B indizierter Bleiacetatlsg. Mit wachsendem Bleiacetatgeh. der $PtCl_4$-Lsg. nimmt der Pb-Geh. des Platinschwarzes stark zu. Der geringe Unterschied zwischen den Linienabständen auf DEBYE-SCHERRER-Diagrammen von reinem Pt einerseits u. mit Platinschwarz überzogenem Pt-Draht andererseits läßt vermuten, daß der größte Teil des niedergeschlagenen Pb sich nicht in fester Lsg. befindet. Bei Zugrundelegung des VEGARDschen Additionsgesetzes der Gitterdimensionen liegen bei 1,5 bzw. 7,1% Pb-Geh. des Platinschwarzes 0,2 bzw. 0,3% Pb in fester Lsg. vor. Nach mehrstd. Erhitzen im Vakuum bis zu 625° wird der Unterschied der Diagramme merklich größer. Bei noch höheren Tempp. verdampft ein Teil des Pb, ein anderer Teil diffundiert in das Pt ein. Da der eine Vorgang nur die α-Aktivität, der andere α- u. γ-Aktivität des ThB schwächt, ist die Menge beider Anteile getrennt berechenbar. Als Maß für die Qualität einer Platinschwarzprobe von bestimmtem Pb-Geh. wird die Polarisierbarkeit einer mit ihr überzogenen Elektrode bei fester kathod. Belastung gewählt. Am wenigsten polarisierbar, also das beste Präparat, ist die nach LUMMER u. KURLBAUM hergestellte Elektrode mit 1,5% Pb-Geh. Die Best. der Teilchengröße aus der Halbwertsbreite der Röntgenlinien zeigt, daß der qualitativ günstigsten Probe die größte Teilchengröße entspricht. Das Pb ist durch Au, Tl u. bei geeigneter Konz. durch Cd, aber nicht durch Zn ersetzbar. (Z. physik. Chem. Abt. A. **171**. 41—48. Nov. 1934. Freiburg i. Br.) RONGE.

K. A. Jensen, *Thiosemicarbazidverbindungen des zweiwertigen Palladiums und Platins.* Die Thiocarbazidverbb. des Pd u. Pt sind teils An- u. Einlagerungsverbb. von den Typen $[MeThioX_2]$ u. $[MeThio_2]X_2$, teils innere Komplexverbb. $Me(CSN_3H_4)_2$. I $PdThioCl_2$, in dem vielleicht $[PdThio_2][PdCl_2]$ vorliegt, entsteht als unl. brauner Nd. beim Versetzen einer 0,02-mol. K_2PdCl_4-Lsg. mit einer wss. 0,02-mol. Lsg. von wenig Thiosemicarbazid (Thio). Wendet man entsprechend mehr von diesem an, so erhält man, nachdem I in Lsg. gegangen ist, als gelbe Verb. II $[PdThio_2]Cl_2$ bzw. bei Anwesenheit von H_2SO_4 das swl. III $[PdThio_2]SO_4$. Arbeitet man dagegen mit konzentrierteren Lsgg., so geht I nicht oder nur beim Erwärmen in Lsg.; es wandelt sich direkt in einen gelbbraunen Nd. um, welcher die gleiche Zus. hat wie II. Macht man dessen Lsg. schwach alkal., so fällt als grüner Nd. das innerkomplexe IV $Pd(CSN_3H_4)_2$ aus. Es wird beim Erhitzen in der Mutterlauge in einen braunen Körper derselben Zus. umgewandelt, der auch direkt auskrystallisiert, wenn man von den h. Lsgg. von $[PdThio_2]Cl_2$ ausgeht. Beide Körper sind Nichtelektrolyte. Vff. vermuten, daß bei II u. bei IV cis-trans-Isomerie u. plane Konfiguration vorliegt. — Aus K_2PtCl_4 u. Thio wird mit 0,1-mol. Lsgg. schmutziggelbes $[PtThio_2][PtCl_4]$ erhalten (Zus. $PtThioCl_2$), das durch seine Rk. mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, bei der es in das „grüne Salz von MAGNUS" $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ übergeht, identifiziert wird. Beim Erhitzen geht es in ein gelbes Prod. über, das die gleiche Zus. hat, mit $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ nicht mehr reagiert u. wohl das einfache V $PtThioCl_2$ ist. VI $[PtThio_2]Cl_2$, VII $[PtThio_2]SO_4$ u. VIII $Pt(CSN_3H_4)_2$ werden analog wie die entsprechenden Verbb. des Pd, aber nur in einer Form erhalten. In h. u. stark alkal. Lsg. wird das Thiosemicarbazid zersetzt. Die Bldg. des VIII ist von einer Blaufärbung der Lsg. begleitet, die auf das Auftreten von kolloidem Pt zurückgeführt wird u. eine empfindliche Rk. auf Pt (10 γ) ist. (Z. anorg. allg. Chem. **221**. 6—10. 11/12. 1934. Kopenhagen, Chem. Lab. d. Univ.) ELSTNER.

K. A. Jensen, *Zur Konstitution der Thiosemicarbazidverbindungen des Nickels.* Es wurden die Nickelverbb. der Hydrazinmonothiocarbonsäure, der Hydrazindithio-

carbonsäure u. deren O-Äthylester, des Xanthogenhydrazids dargestellt: I $Ni(CS_2N_2H_3)_2$, II $Ni(COSN_2H_3)_2$, III $Ni[CS(OC_2H_5)N_2H_2]_2$. Die Ähnlichkeit dieser Verbb. mit den früher untersuchten Thiosemicarbazidverbb. (vgl. C. **1935**. I. 1846) bestätigen die für diese angenommene Formel, nach welcher das Metall an das Schwefelatom u. die Hydrazingruppe gebunden ist. Das $[NiThio_2]SO_4$ (Thio = Thiosemicarbazid), konnte in zwei verschiedenen Formen dargestellt werden, aus verd. Lsg. in langen rotbraunen Krystallen, aus konz. Lsgg. als grünlichgraues Krystallpulver, das auch aus den roten Krystallen beim Pulvern entsteht u. beim Erhitzen rotbraun wird. Von $[NiThio_2]Cl_2$ u. $[NiThio_2](NO_3)_2$, die voneinander sehr verschieden aussehen — dunkelgraubraun u. hochrot — konnten verschiedene Formen nicht dargestellt werden. Die Frage, ob bei den beiden Formen des Sulfats Polymorphie, Polymerie oder Isomerie vorliegt, soll erst nach dem Studium anderer Nickel-Komplexverbb. mit der Koordinationszahl 4 entschieden werden. (Z. anorg. allg. Chem. **221**. 11—17. 11/12. 1934. Kopenhagen, Chem. Lab. d. Univ.) ELSTNER.

D. Organische Chemie.

D_1. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

E. G. Williams und **C. N. Hinshelwood**, *Über die Faktoren, die die Geschwindigkeit von Reaktionen in Lösung bestimmen. Molekulare Statistik der Benzoylierung von Aminen.* Die Geschwindigkeit bimolekularer Rkk. in Lsg. ist gegeben durch die Gleichung: Zahl der reagierenden Moleküle $= P \cdot Z \cdot e^{-E/RT}$ (E = Aktivierungsenergie, T = absol. Temp., Z = Zahl der Zusammenstöße zwischen den reagierenden Molekülen bei der Konz. 1, P ist ein Faktor, der die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß außer der Aktivierung irgendeine Bedingung erfüllt ist). Bei der Benzoylierung von Aminen ist P äußerst klein. Die Benzoylierung wurde in Bzl. bei verschiedenen Konzz. u. Tempp. untersucht, u. zwar wurden folgende Rkk. geprüft: *Anilin* u. *p-Nitro-*, *p-Chlor-*, *p-Methylbenzoylchlorid* bzw. *Benzoylchlorid*; *p-Toluidin* u. *Benzoylchlorid*; *p-Chloranilin* u. *Benzoylchlorid*; *m-Nitranilin* u. *Benzoylchlorid*; *p-Nitranilin* u. *Benzoylchlorid* bzw. *p-Nitrobenzoylchlorid*. Dabei ergab sich, daß der Einfluß von Substituenten auf die Benzoylierungsgeschwindigkeit aromat. Amine in Bzl.-Lsg. hauptsächlich auf einer Änderung der Aktivierungsenergie beruht. Veränderungen von P sind von weit geringerer Bedeutung, so lange wie das Medium unverändert bleibt. Überdies scheint aus anderen Arbeiten hervorzugehen, daß Änderungen von E die wichtigen Faktoren sind, die die Änderung der Rk.-Geschwindigkeit aromat. Verbb. mit der Substitution allgemein bestimmen (im Original ein Diagramm, das die Beziehung zwischen E u. den einzelnen Substituenten wiedergibt); bei der Benzoylierungsrk. besteht eine funktionelle Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie u. der Polarität des Substituenten, desgleichen in anderen Fällen, wo P sich dem Wert 1 nähert. Zugabe eines polaren Lösungsm. (Nitrobenzol) zu den Bzl.-Lsgg. bewirkt, daß bei den Rkk. zwischen Benzoylchlorid u. Anilin bzw. m-Nitranilin die Rk.-Geschwindigkeit linear mit der Nitrobenzolkonz. zunimmt, woraus sich ergibt, daß der Faktor P nicht als ein rein kinet. Faktor, der von Dreierstößen mit Lösungsm.-Molekülen abhängt, erklärt werden kann, obwohl derartige Zusammenstöße einen wesentlichen Teil des Rk.-Mechanismus einzunehmen scheinen. (J. chem. Soc. London **1934**. 1079—84.) CORTE.

A. E. Bradfield, *Reaktionsgeschwindigkeiten in Lösung.* Ähnlich wie WILLIAMS u. HINSHELWOOD (vorst. Ref.) bei der Benzylierung von Aminen in benzol. Lsg. hat Vf. bei der Chlorierung von substituierten Phenyl- u. Tolyläthern in 99%ig. CH_3COOH gefunden, daß die Rk.-Geschwindigkeit nur von der Aktivirungsenergie abhängt (vgl. C. **1932**. I. 936). Ferner findet Vf. bei der Bromierung von Äthern in 50 u. 75%ig CH_3COOH, daß eine Änderung des Lösungsm. oder des Reagens eine Änderung der Aktivierungsenergie bewirkt. Näheres hierüber soll noch mitgeteilt werden. (Nature, London **134**. 421—22. 15/9. 1934. Bangor, Univ.-College of North Wales.) ZEISE.

Ludwig Ramberg und **Ewald Samén**, *Die Reaktionskinetik bei der Bromierung aliphatischer α,α-Disulfone in wässeriger Lösung.* Vorl. Mitt. Vff. untersuchen die Bromierung von $CH_3CH(SO_2CH_3)_2$ (I) u. von $CH_3CH(SO_2C_2H_5)_2$ (II) in 1- u. 0,5-n. HBr. Die Rk. verläuft auch bei großem Br_2-Überschuß rein bimolekular u. weicht damit vom Verh. der früher untersuchten Alkylsulfoncarbonsäuren u. der Carbonsäuresulfonsäuren ab, die bei großem Br_2-Überschuß in monomolekularer Rk. bromiert werden (vgl. C. **1934**. II. 1288). — II wird bedeutend rascher als I bromiert. Das Monosulfon $CH_3 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ wird nur sehr langsam bromiert. Ein weiterer Unterschied zwischen Mono-

u. Disulfonen zeigt sich in dem Verh. der UV-Absorption bei Alkalizugabe, die Disulfone zeigen bei Alkalizusatz eine mit steigendem Alkaligeh. zunehmende Absorption im UV.; das Monosulfon zeigt dies nicht. (Ark. Kem., Mineral. Geol. Ser. B. **11**. Nr. 40. 6 Seiten. 1934. Upsala, Univ., Lab. f. organ. Chem.) Lorenz.

G. M. Bennett und **Frederick M. Reynolds**, *Der Einfluß von Strukturänderungen auf die Reaktionsfähigkeit von einem Alkohol mit Bromwasserstoffsäure.* Von dem System „A."-HBr-W. in dem ungefähren molaren Verhältnis 1:2:10 u. Phenol als Lösungsm. wurden bei verschiedenen Tempp. die Rk.-Geschwindigkeiten gemessen. Unter „A." sind außer n. A. auch substituierte A. zu verstehen. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, den Einfluß der Substituenten auf die Rk.-Fähigkeit des Systems festzustellen. Die folgenden „A." wurden untersucht: 1. *Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, n-Amylalkohol, n-Hexylalkohol, n-Heptylalkohol, n-Octylalkohol, Isobutylalkohol, sek.-Butylalkohol, Isopropylalkohol*; 2. *β-Phenoxybutylalkohol, γ-Phenoxypropylalkohol, δ-Phenoxybutylalkohol*; 3. *Phenylthioäthylalkohol, Phenylthiopropylalkohol, Phenylthiobutylalkohol, Phenylthioamylalkohol, Phenylthiohexylalkohol, Phenylthioheptylalkohol, Phenylthiooctylalkohol, Phenylthiononylalkohol, Phenylthiodecylalkohol*; 4. *Äthylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol, Pentamethylenglykol, Hexamethylenglykol, Heptamethylenglykol, Octamethylenglykol, Nonamethylenglykol, Dekamethylenglykol*; 5. *Phenyloxyäthylalkohol, o-Tolyloxyäthylalkohol, m-Tolyloxyäthylalkohol, p-Tolyloxyäthylalkohol, p-Chlorphenyloxyäthylalkohol*; 6. *Äthylenglykolchlorhydrin, Trimethylenglykolchlorhydrin, Tetramethylenglykolchlorhydrin* u. *Heptamethylenglykolchlorhydrin.* (J. chem. Soc. London **1935**. 131—41. Febr. Sheffield, Univ.) Gottfried.

John W. Baker, *Der Mechanismus aromatischer Seitenkettenreaktionen unter besonderer Berücksichtigung der polaren Effekte der Substituenten.* II. *Kinetische Untersuchungen der Reaktionen zwischen Benzylbromiden und Pyridin, wässerigem Alkohol bzw. Silbernitrat.* (I. vgl. C. **1934**. I. 685.) Die Geschwindigkeiten der Rkk. wurden bei 30° in 90%ig. A. oder trockenem Aceton bestimmt. 1. Pyridinrk. (vgl. Baker, C. **1933**. I. 221 u. l. c.): Neben der Rk.:

$$R\cdot C_6H_4\cdot CH_2Br + C_5H_5N \longrightarrow R\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot \overset{\oplus}{N}C_5H_5\,\}\,\overset{\ominus}{Br}\ (I)$$

tritt Hydrolyse des Benzylbromids auf, doch kann diese Hydrolyse in Aceton vernachlässigt werden, nicht aber bei Verwendung von A. Um den Einfluß des entstehenden quaternären Salzes auf die Rk.-Geschwindigkeit kennen zu lernen, wurden wechselnde Mengen Benzylpyridiniumnitrat zugesetzt. Dabei ergab sich, daß Zugabe einer äquimolekularen Menge eine beträchtliche Zunahme der Rk.-Geschwindigkeit bewirkt, daß aber bei Zusatz eines 0,1 äquimolekularen Anteils keine Zunahme beobachtet werden konnte. Da die Auswertung des bimolekularen Geschwindigkeitskoeff. sich auf die ersten 10—20% der Rk. erstreckte, so kann der Einfluß des entstehenden quaternären Bromids in erster Annäherung vernachlässigt werden. Die Rk. I ist im wesentlichen bei Anwendung äquimolekularer Mengen der Rk.-Teilnehmer oder bei mäßigem Überschuß an Pyridin bimolekular. Mit überschüssigem Benzylbromid wird dagegen die Rk.-Geschwindigkeit zu groß. Bei Verwendung von *p-Methylbenzylbromid* ist die Rk.-Geschwindigkeit 3-mal so groß, u. bei Verwendung von *p-Nitrobenzylbromid* nur $^1/_4$-mal so groß wie beim *Benzylbromid* selbst. — 2. Alkoholrk.:

$$p\text{-}R\cdot C_6H_4\cdot CH_2Br + C_2H_5OH \longrightarrow p\text{-}R\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OC_2H_5 + HBr\ (II);$$

die erhaltenen Resultate sind ähnlich den von Olivier (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41** [1922]. 310) mitgeteilten. Die Rk. ist wahrscheinlich pseudomonomolekular, indem die W.- oder A.-Moleküle wie eine Base wirken:

$$p\text{-}R\cdot C_6H_4\cdot CH_2X + \text{Lösungsm.} \longrightarrow \overset{\oplus}{Br} + p\text{-}R\cdot C_6H_4\cdot \overset{\ominus}{CH_2}{}_{\text{solvatisiert}} \longrightarrow$$
$$p\text{-}R\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OR + \overset{\oplus}{H}{}_{\text{solvatisiert}}.$$

Die beschleunigende (4—9-mal) Wrkg. eines elektronenabstoßenden CH_3-Substituenten u. besonders die verzögernde (0,1—0,04) Wrkg. der elektronenanziehenden NO_2-Gruppe sind bei dieser Rk. relativ größer als bei der Pyridinrk. — 3. Silbernitratrk.: Nach Burke u. Donnan (J. chem. Soc. London **85** [1904]. 555; Z. physik. Chem. **69** [1909]. 148) verlaufen die Rkk.:

$$RBr + AgNO_3 + C_2H_5OH \longrightarrow AgBr + HNO_3 + ROC_2H_5\ (IIIa)\ (70\%)\ \text{u.}$$
$$RBr + AgNO_3 \longrightarrow AgBr + RONO_2\ (IIIb)$$

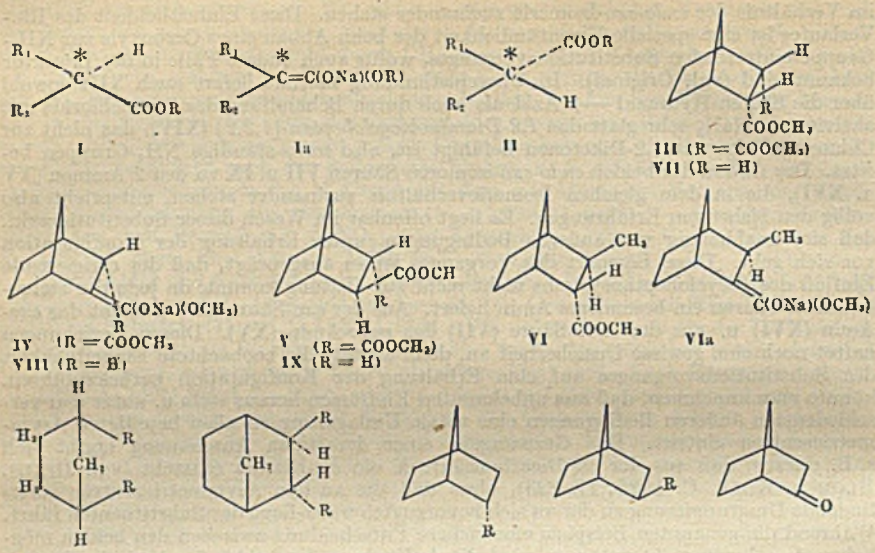
gleichzeitig nebeneinander. Vff. fanden, daß *Benzylbromid* bzgl. der Endprodd. nach

IIIa (76%) u. IIIb reagiert; die Rk. gibt eine gute monomolekulare Konstante während der ganzen Rk.; doch ist die Rk. stark durch das ausgefällte AgBr katalysiert. Ersatz des *p*-H-Atoms im Benzylbromid durch CH_3 steigert die Rk.-Geschwindigkeit um mehr als das 60-fache, während bei Einführung einer *p*-NO_2-Gruppe die Rk.-Geschwindigkeit nur 2% der bei Benzylbromid beobachteten beträgt. — Aus den Verss. geht hervor, daß bei der Pyridinrk. die Bldg. des Endprod. (des quaternären Bromids) zwei Prozesse in sich schließt, die entgegengesetzt polaren Charakter haben, 1. die Anionisation des Br, die Elektronenzufuhr nach der Seitenkette fordert, u. 2. die Koordination der „einsamen" Valenzelektronen des N-Atoms mit dem α-C-Atom, ein Vorgang, der durch Elektronenverdrängung aus der Seitenkette erleichtert wird. — *Benzylpyridiniumnitrat*, aus dem Bromid mit $AgNO_3$; sehr hygroskop. *Pikrat*, $C_{18}H_{14}O_7N_4$, aus A., F. 118°. (J. chem. Soc. London **1934**. 987—92. Leeds, Univ.) Corte.

Kurt Alder und **Gerhard Stein**, *Über den sterischen Verlauf von Additions- und Substitutionsreaktionen. III. Über endo-exo-Isomerie (1).* Gemeinsam mit **Else Rolland** und **Gottfried Schulze**. (II. vgl. C. **1935**. I. 2151.) Vff. untersuchen, ob ein der Umlagerung fähiger Substituent am Bicycloheptansystem eine der beiden möglichen (*endo-* oder *exo-*) Lagen bevorzugt, oder ob beide Lagen gleichberechtigt sind. Nach Hückel u. Goth (C. **1925**. I. 1491) führt die Einw. von Na-Alkylat auf Ester vom Typus I zum Esterenolat Ia, bei dessen Zers. unter Rückbldg. der Carbonylform 2 Rkk. miteinander konkurrieren können, von denen die eine I zurückbildet, während die andere das ster. Isomere II ergibt. Ist C* das einzige Asymmetriezentrum, sind also R_1 u. R_2 symm. gebaut, so erfolgt Racemisierung. Sind aber R_1 u. R_2 asymm. gebaut, so wird, je nach der Natur von R_1 u. R_2, die eine oder die andere der beiden Rkk. vorherrschen. Bei den Dicarbonsäuren des Bicycloheptans führt die Methylatumlagerung des *endo-cis*-Esters III über das Enolat IV stets zur *trans*-Form V. Eine Rückbldg. der *cis*-Form tritt in nachweisbarem Umfange nicht ein. Die gleiche Umlagerung erfährt auch die III entsprechende *exo*-Form. Der abstoßende Einfluß des zweiten Carboxyls beherrscht die Rk. so weit, daß alle übrigen Momente, insbesondere solche, die vom Ringsystem ausgehen, vollständig überlagert werden. Ersatz eines Carboxyls durch CH_3 ändert an diesen Verhältnissen nichts, wie das Verh. von VI zeigt (vgl. II. Mitt.). Das Enolat des Methylesters (VIa) liefert die Ausgangssäure VI zurück; die CH_3-Gruppe dirigiert also die umlagerungsfähige Carboxylgruppe ausschließlich in *trans*-Stellung zu sich selbst, d. h. nach *endo*-Stellung. Bei VII, in dem das Nachbar-C-Atom 6 sowohl in *endo-* als auch in *exo*-Stellung mit H besetzt ist, kann sich bei der Rückbldg. des Esters aus dem Enolat VIII vom Nachbar-C-Atom aus kein Einfluß geltend machen, so daß hier das Verh. von VII bei der Methylatumlagerung nur durch den Bau des Bicycloheptansystems bestimmt ist. VII liefert bei der Umlagerung 70—80% der IX entsprechenden Säure neben zurückgebildeter *endo*-Säure, die erneut verestert u. mit Methylat behandelt wiederum zum größten Teil in die *exo*-Form übergeht, so daß es möglich ist, sowohl die reine *endo*-Form VII, wie auch ölige Gemische durch oftmalige Wiederholung der Methylatbehandlung prakt. vollständig in die *exo*-Säure (IX) zu verwandeln. Daraus ergibt sich die Folgerung: Kann im Falle des Bicycloheptans die Gruppierung VIII des Enolats eine Stabilisierung durch Übergang in *endo-* oder in *exo*-Form erleiden derart, daß sich der Einfluß des Ringsystems allein u. ungestört durch benachbarte Substituenten auswirkt, so ist von den beiden miteinander konkurrierenden Übergängen derjenige nach *exo-* vor dem nach *endo*-Stellung der bevorzugte. — Ferner untersuchen Vff. den räumlichen Verlauf der Substitution von —COOH durch —NH_2 an den beiden isomeren Säuren VII u. IX. Säure VII gibt nach Komppa u. Beckmann sowohl beim Abbau nach Hofmann über das Amid, als auch nach Curtius über das Säurechlorid mit aktiviertem NaN_3 das gleiche Norbornylamin. Vff. haben die *endo*-Säure (VII) ebenfalls über das Chlorid mit NaN_3 abgebaut, u. im wesentlichen das gleiche Resultat erhalten. Doch zeigte sich, daß sich, entgegen den Angaben von Komppa u. Beckmann, das Chlorid auch in Bzl., wenn auch nicht quantitativ, so doch schnell umsetzt, sofern gereinigte Ausgangsmaterialien verwendet wurden. Die Verwendung von Bzl. ist deshalb besonders wichtig, weil angesichts der oben beschriebenen Umlagerungstendenz unter den von Komppa u. Beckmann angewandten hohen Rk.-Tempp. (Xylol bei 130—140°) mit einer teilweisen Umlagerung des *endo*-Säurechlorids in die *exo*-Form zu rechnen ist. Darauf weisen auch die Unterschiede in den FF. des salzsauren Amins hin, den Vff. zu 295° (unzers.) fanden, während Komppa u. Beckmann 260° (Zers.) angeben. Die *exo*-Säure (IX) lieferte bei dem gleichen Abbau ein Amin, dessen Hydrochlorid erst bei ca. 345° sublimiert. Die beiden Amine müssen ebenfalls

im Verhältnis der *endo-exo*-Isomerie zueinander stehen. Diese Einheitlichkeit des Rk.-Verlaufes ist eine spezielle Eigentümlichkeit des beim Abbau eines Carboxyls zur NH_2-Gruppe eintretenden Substitutionsvorganges, wofür auch andere Fälle in der Literatur bekannt sind (vgl. Original). In Übereinstimmung hiermit liefert auch XIII sowohl über die Stufen Hydrazid ⟶ Azid als auch durch Behandlung des Säurechlorids mit aktiviertem NaN_3 sehr glatt das *1,2-Diaminobicycloheptan-[1,2,2]* (XIV), das nicht zur Chinoxalinbldg. mit 1,2-Diketonen befähigt ist, also *trans*-ständige NH_2-Gruppen besitzt. Der Abbau der beiden *endo-exo*-isomeren Säuren VII u. IX zu den 2 Aminen (XV u. XVI), die in dem gleichen Isomerieverhältnis zueinander stehen, entspricht also völlig den bisherigen Erfahrungen. Es liegt offenbar im Wesen dieser Substitutionsrk., daß sie, unabhängig von äußeren Bedingungen, unter Erhaltung der Konfiguration vor sich geht. Diese Eigenart des Vorganges ist so ausgeprägt, daß der dirigierende Einfluß des Bicycloheptansystems nicht mehr zur Geltung kommt, da jede der stereoisomeren Säuren ein besonderes Amin liefert. Aus der *exo*-Säure (IX) entsteht das *exo*-Amin (XVI) u. aus der *endo*-Säure (VII) das *endo*-Amin (XV). Diesen Beziehungen haftet noch eine gewisse Unsicherheit an, denn anstatt die beobachtete Einheitlichkeit des Substitutionsvorganges auf eine Erhaltung der Konfiguration zurückzuführen, könnte man annehmen, daß aus unbekannten Einflüssen heraus stets u. unter den verschiedensten äußeren Bedingungen eine totale Umlagerung an allen beteiligten Asymmetriezentren eintritt. Das Gezwungene einer derartigen Anschauung ergibt sich z. B. daraus, daß aus der *cis*-Dicarbonsäure X ein *cis*-Diamin entsteht (vgl. DIELS, BLOM u. KOLL, C. **1925**. II. 823), ohne daß die an den Asymmetriezentren stattfindende Umgruppierung zu der an sich bevorzugten *trans*-Lage der Substituenten führt. Während die genannten Beispiele eine sichere Entscheidung zwischen den beiden möglichen Annahmen nicht zulassen, wird die Auffindung der beiden Norbornylamine gestatten, den ster. Verlauf des HOFMANN-CURTIUS-Abbaus völlig sicherzustellen; denn die Kenntnis der Konfiguration der Säuren VII u. IX schließt eine analoge Zuordnung einer Reihe von Derivv. (Amiden, Aniliden usw.) in sich, wodurch es möglich ist, physikal. Eigg. der beiden isomeren Reihen auf ihre Abhängigkeit von der Konfiguration zu prüfen. Die Ermittlung derartiger konfigurationsabhängiger Eigg. bei den Aminen ermöglicht denn auch deren exakte ster. Zuordnung. Die Übertragung derartiger Vergleiche auf die opt.-akt. Formen der beiden Säuren bzw. deren Amine ermöglicht dann eine besonders überzeugende Ermittlung ihrer konfigurativen Beziehungen. — Beim Abbau des *endo*-Amins XV mit HNO_2 haben KOMPPA u. BECKMANN (l. c.) einen Alkohol unbekannter Konfiguration erhalten, den sie als β-Norborneol von einem isomeren α-Norborneol unterschieden, der bei der Red. des Norcamphers (XVIII) entsteht. Beide Alkohole geben bei Oxydation XVIII, sind also diastereoisomer im Sinne der Formeln XVII u. XIX. Der Abbau von XVI mit HNO_2 liefert ebenfalls β-Norborneol. Daraus folgt, daß im Gegensatz zu dem Übergang —COOH ⟶ —NH_2 die Substitution —NH_2 ⟶ —OH unter völliger Umkehrung an einem der beiden isomeren Amine erfolgt. Bzgl. der Frage, bei welchem Amin diese Konfigurationsänderung eintritt, scheint das Verh. des Carboxyls in der *endo*-Säure VII eine Antwort zu geben: Die Umkehr des Substituenten beim Übergang —NH_2 ⟶ —OH vollzieht sich in der gleichen Richtung von *endo*- nach *exo*. Demnach würde die Substitution des *endo*-Amins (XV) unter Umkehr nach *exo*-, die des *exo*-Amins (XVI) ohne Umkehr verlaufen, u. das β-Norborneol besitzt die Konfiguration XIX, womit gleichzeitig die Konfiguration des α-Norborneols von KOMPPA u. BECKMANN als *endo*-Norborneol (XVII) festgelegt ist. Die hier gezogene Parallele zwischen Carboxylumlagerung u. der Substitution von —NH_2 durch —OH bedarf jedoch einer Bestätigung auf anderem Wege; doch weisen Vff. darauf hin, daß die Zuordnung der beiden Norborneole mit Ergebnissen übereinstimmt, über die später berichtet werden soll. Trifft, wie auch Vff. annehmen, die Vermutung von KOMPPA u. BECKMANN, daß α-Norborneol u. Isoborneol einerseits sowie β-Norborneol u. Borneol andererseits die gleiche räumliche Stellung der OH-Gruppe am Bicycloheptansystem besitzen, zu, so ergibt sich für das *Isoborneol endo*-Stellung der OH-Gruppe, für das *Borneol exo*-Konfiguration. Diese Zuordnung entspricht der Auffassung von BREDT (C. **1929**. II. 2445) u. LIPP (C. **1930**. II. 556), u. steht im Gegensatz zu den Annahmen von VAVON (C. **1926**. II. 1413) u. HÜCKEL (C. **1930**. I. 1127).

Versuche. *2,5-Endomethylenhexahydrobenzoesäure-(exo)*, $C_8H_{12}O_2$, aus dem Methylester der *endo*-Form (VII) (aus der Säure mit CH_3OH u. H_2SO_4) beim Erhitzen mit konz. Na-Methylatlsg. auf dem W.-Bad (3—4 Stdn.); große Blätter, F. 48°; die



nebenher entstehenden öligen Anteile können nach Veresterung u. durch Wiederverseifung erneut auf *exo*-Säure verarbeitet werden. *exo-Säurechlorid*, aus vorigem mit $SOCl_2$; Kp.$_{12}$ 83—84°; W. bildet die *exo*-Säure zurück. *exo-Säureamid*, $C_8H_{13}ON$, aus dem Chlorid mit NH_3; aus CH_3OH dicke Prismen, F. 187—188°. *exo-Säureanilid*, $C_{14}H_{17}ON$, aus wss. CH_3OH glitzernde Blättchen, F. 130°. — Zum Abbau der isomeren *endo*- u. *exo*-Säuren zu den *endo*- u. *exo*-Norbornylaminen (XV u. XVI) wurden die frisch dest. Säurechloride in trockenem Bzl. gel. u. mit etwas mehr als der berechneten Menge NaN_3 versetzt. Nach der ersten stürm. Einw. wurde noch $^1/_2$—1 Stde. auf dem W.-Bad erwärmt. *endo-Aminhydrochlorid*, $C_7H_{14}NCl$, F. 295°. *exo-Aminhydrochlorid*, $C_7H_{14}NCl$, lange, schmale Blättchen, die bei 345° noch nicht schmelzen. — *endo-Norbornylharnstoff*, aus dem Hydrochlorid beim Aufkochen mit K-Cyanat in wss. Lsg.; aus W., F. 191°. *exo-Norbornylharnstoff*, analog; F. 186°. *endo-Norbornylacetamid*, $C_9H_{15}ON$, aus dem Amin mit Essigsäureanhydrid in Ä.; aus Lg., F. 124°. *exo-Norbornylacetamid*, $C_9H_{15}ON$, analog, F. 139°. Beide Amine liefern mit HNO_2 *exo-Norborneol*, F. 127° (*Phenylurethan*, F. 147°). — *trans-3,6-Endomethylenhexahydrophthalsäurechlorid*, aus XIII beim Kochen mit $SOCl_2$; Öl, Kp.$_{16}$ 132°. — *1,2-Diaminobicycloheptan-[1,2,2]* (XIV), aus vorigem in Bzl. mit aktiviertem NaN_3; *Dihydrochlorid*, $C_7H_{14}N_2 \cdot 2\,HCl$, aus Methanol lange, feine Nadeln, die bei 350° noch nicht schmelzen; die *freie Base* erhält man aus dem Dihydrochlorid mit Alkali, Kp.$_{767}$ 212°, erstarrt in der Vorlage zu einer campherartigen M. Der Abbau von XIII über das *Dihydrazid* (F. 163°) mit $NaNO_2$ führt zu demselben Amin. *Diacetylverb.*, $C_{11}H_{18}O_2N_2$, aus dem Dihydrochlorid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid; aus W. Krystalle, F. 272°. (Liebigs Ann. Chem. **514**. 211—227. 13/12. 1934.) Corte.

Thomas W. J. Taylor und **Elisabeth M. W. Lavington**, *Die heterogene Katalyse der stereoisomeren Umwandlung von Oximen.* (Vgl. C. **1934**. I. 3203.) Taylor u. Marks (C. **1930**. I. 3675) haben gezeigt, daß *α-Benzilmonoxim* (I) in h. alkoh. oder benzol. Lsg. lange Zeit aufbewahrt werden kann, ohne daß Umwandlung in das stabilere *β-Benzilmonoxim* (II) eintritt, daß aber Zusatz von wenig Tierkohle diese Umwandlung in wenigen Min. herbeiführt. Das gleiche Verh. zeigen auch andere Ketoxime u. Aldoxime. Mit Hilfe der von Taylor u. Roberts (l. c.) beschriebenen Methode zur Best. von I in Ggw. von II wurde die Geschwindigkeit der stereoisomeren Umwandlung in alkoh. Lsg. in Ggw. verschiedener Kohlen untersucht. Es wurde beobachtet, daß diese Umwandlung durch andere Adsorbentien, die Silicagel, Kieselgur, Platinschwarz, Glaswolle etc., nicht bewirkt wird, u. daß die O-Methyläther der Oxime nicht durch Kohle umgewandelt werden, im Gegensatz zu der durch andere Stoffe, wie HCl, erhaltenen Um-

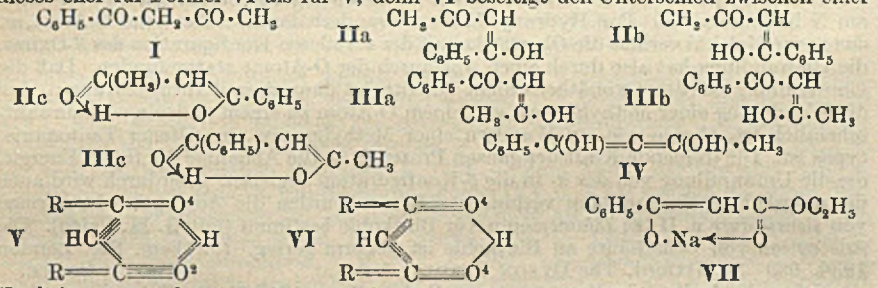
wandlung, die sowohl bei Oximen, wie auch bei den O-Methyläthern eintritt. Die durch Kohle katalysierte Umwandlung von I ist nullter Ordnung; die verschiedene Wirksamkeit der einzelnen Kohlen ergab sich aus der Menge I, die durch 1 g Kohle in II bei der gleichen Temp., gleichen Rührgeschwindigkeit in der gleichen Zeit umgewandelt wird. Ferner wurde das Absorptionsvermögen der einzelnen Kohlen durch Messungen an II verglichen. Die Reihenfolge abnehmender katalyt. Wirksamkeit u. gleichzeitig abnehmenden Adsorptionsvermögens ist: Blut-, Tier-, Palmkern-, Cocusnuß-, Zuckerkohle. Die Wirksamkeit von Blutkohle wird durch Trocknen etwas, durch Behandlung mit KCN-Lsg. erheblich herabgesetzt. Demnach ist die katalyt. Wirksamkeit dieser Kohlen wahrscheinlich auf ihren Fe-Geh. zurückzuführen. Die besondere Aktivität von Blut- u. Tierkohle ist auf „eingebettetes" Fe (vgl. KUHN u. WASSERMANN, C. **1928**. II. 1099) zurückzuführen. Aus Bismarckbraun hergestellte Kohle besitzt nur geringe katalyt. Aktivität, die durch Behandlung mit KCN nur wenig beeinflußt wird. Wird die Kohle mit $FeCl_2$ behandelt, so wird die Aktivität erhöht, u. der so gebildete Katalysator wird durch KCN-Behandlung vergiftet. Fast die gleiche Aktivitätssteigerung wie durch $FeCl_2$ wurde durch $CrCl_3$ beobachtet, schwächer wirken Mn-, Co- u. Cu-Salze. Behandlung mit Ni-Salzen ergab überhaupt keine Aktivitätssteigerung. In der Blutkohle muß das Fe in der Ferro- u. Ferriform vorliegen, da der Mechanismus der Katalyse wiederholte Oxydation u. Red. des Fe fordert. Wurde Blutkohle unter H_2 erhitzt, so ging der größte Teil der Aktivität verloren, doch konnte die Kohle durch Kochen mit verd. H_2O_2, das selbst kein Katalysator für die stereoisomere Umwandlung ist, wieder aktiviert werden. Bzgl. des Umlagerungsverlaufs ergibt sich folgendes: Der an der Kohle haftende überschüssige O ist für die katalyt. Wrkg. verantwortlich zu machen. Dieser O bindet sich an den Oxim-N, u. zwar an die entgegengesetzte Seite zu dem schon am N haftenden OH. Das Hydroxyl-H-Atom wandert dann an das neue O-Atom, u. das ganze Molekül verläßt die Oberfläche mit der stabileren Konfiguration des β-Oxims, die Umwandlung hat also durch einen Austausch der O-Atome stattgefunden. Daß die Umwandlung bei den Oximäthern nicht eintritt, ist dann darauf zurückzuführen, daß die Wanderung einer Methylgruppe von einem O-Atom zu einem anderen sehr unwahrscheinlich ist, ebenso wie ein Wandern einer Methylgruppe ein seltener Tautomerietypus ist. Die treibende Kraft des ganzen Prozesses ist die Abnahme der freien Energie, die die Umwandlung von der α- in die β-Konfiguration begleitet. Hierdurch wird auch die umgekehrte Umwandlung verhindert. Ferner wurden die Adsorptionsisothermen von *Benzilsäure* u. II bei Zimmertemp. für Blutkohle bestimmt (mit **G. M. Price**). Die Adsorption von Benzilsäure an Blutkohle ist abnorm gering. (J. chem. Soc. London **1934**. 980—87. Oxford, The DYSON PERRINS Lab.) CORTE.

Léon Enderlin, *Studium der magnetischen Susceptibilität des Tetraphenylrubens und seines dissoziablen Oxyds.* Die molekulare magnet. Susceptibilität des Tetraphenylrubens beträgt $\chi_M = -3440 \cdot 10^{-7}$ u. diejenige seines dissoziablen Oxyds $\chi_M = -3525 \cdot 10^{-7}$, woraus Vf. schließt, daß in letzterem die Sauerstoffatome durch n. Valenzkräfte an die Kohlenstoffatome gebunden sind. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 912—14. 11/3. 1935.) VOSSEN.

Charles Dufraisse und **Marius Badoche**, *Beziehungen zwischen den optischen Eigenschaften der Lösungsmittel und den photochemischen Konstanten des Tetraphenylrubens; Studium seines Absorptionsspektrums.* Das *Tetraphenylruben* gehorcht in Bzl. dem BEERschen Gesetz u. in den verschiedenen Lösungsmm. ist die Lage seiner Absorptionsmaxima wechselnd. Die Absorptionsspektren des *Tetraphenylrubens* wurden in folgenden Lösungsmm. aufgenommen: CS_2, $CHCl_3$, C_2H_5J, CH_3-CO-CH_3, Amylalkohol, Ä., Butyläther, Amyläther, Dioxan, Essigester, Bzl., Anisol, Benzylalkohol, Benzoesäureäthylester, $C_6H_5NO_2$ u. Pyridin. Es wurde annähernde Übereinstimmung mit der KUNDTschen Regel festgestellt, die besagt, daß das Spektrum mit steigendem Brechungsvermögen des Lösungsm. mehr u. mehr nach Rot verschoben wird. Eine Ausnahme bildet die Lsg. des *Tetraphenylrubens* in α-Bromnaphthalin, in welchem das Spektrum trotz des hohen Brechungsindex dieses Lösungsm. weiter nach dem UV. verschoben ist als beispielsweise in Nitrobenzollsg., was vielleicht mit der Radikalbldg. des $C_{42}H_{28}$ zusammenhängt, obgleich eine Solvatation nicht feststellbar ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 929—31. 11/3. 1935.) VOSSEN.

R. A. Morton, **Ali Hassan** und **T. C. Calloway**, *Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und der Konstitution von Ketoenolen.* Da der Geh. an enol. Benzoylaceton im Gleichgewichtszustand in den verschiedenen Lösungsmm. bekannt ist (vgl. MEYER, Liebigs Ann. Chem. **380** [1911]. 212; Ber. dtsch. chem. Ges. **45** [1912]. 2849)

u. da sich die relativen Intensitäten der Absorptionsbanden in verschiedenen Lösungsmm. bestimmen lassen, versuchen Vff. die Extinktionskoeff. mit den bei der Bromabsorption erhaltenen Daten in Beziehung zu bringen. Um zu entscheiden, welche von den vielen theoret. möglichen Formen (I—IV) *Benzoylaceton* unter verschiedenen Bedingungen annehmen kann, werden die Absorptionsspektren von *Benzoylaceton* in verschiedenen Lösungsmm. mit denen verwandter Verbb., deren Konst. feststeht, verglichen, wobei Vff. zu folgenden Schlüssen kommen: 1. In verd. Lsg. in KW-stoffen liegt *Benzoylaceton* fast völlig als III vor, das in anderen Lösungsmm. im Gleichgewicht steht mit I, dessen Menge jedoch in allen Lösungsmm. mit Ausnahme von W. klein ist. 2. Sofern Chelatbldg. über das H-Atom des Monoenols überhaupt vorkommt, so muß sie verschieden sein, von der bei Metallderivv. 3. Das Absorptionsspektrum von I ist dasselbe wie das vom *diketon. Methylbenzoylaceton* u. ähnelt sehr dem des *Dimethylbenzoylacetons* u. auch *Acetophenons*. 4. *Na-* u. *K-Benzoylaceton* unterscheiden sich bei den für die spektrograph. Unterss. nötigen Verdünnungen in der Struktur vom Benzoylaceton u. sind wahrscheinlich als $C_6H_5C(ONa):CH\cdot CO\cdot CH_3$ zu formulieren. 5. In Ggw. von überschüssigem Na-Äthylat bildet sich die Chelatverb. neben wenig eines Dienolderiv., wahrscheinlich $C_6H_5C(ONa):C:CCH_3(ONa)$. 6. Die Absorptionsspektren der Metallderivv. unterscheiden sich merklich von dem des Monoenols u. der annähernd konstante Charakter der Absorption der Chelatderivv. spricht für SUGDENs Formel VI. 7. *Enol. Methylbenzoylaceton* besteht völlig aus $C_6H_5\cdot C(OH):CCH_3\cdot COCH_3$ u. ist wahrscheinlich nicht als Chelatverb. aufzufassen. In Ggw. von Na-Äthylat bildet sich das innerkomplexe Na-Deriv. Da dieses Enol u. *Benzoylacetonenol* verschiedene Strukturen besitzen, aber spektrograph. ähnliche innerkomplexe Na-Derivv. bilden, so spricht dieses eher für Formel VI als für V, denn VI beseitigt den Unterschied zwischen einer



Enolisierung an der Acetyl- u. an der Benzoylgruppe. 8. *Dibenzoylmethan* existiert fast ausschließlich als $C_6H_5C(OH):CH\cdot COC_6H_5$ (ohne Chelatbldg.), aber in Ggw. von überschüssigem Na-Äthylat ist das innerkomplexe Na-Deriv. beständig. 9. *Benzoylessigsäureäthylester* besteht als eine Gleichgewichtsmischung von $C_6H_5CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$ u. $C_6H_5C(OH):CH\cdot COOC_2H_5$, das Enol ist nicht innerkomplex. In Ggw. von überschüssigem Na-Äthylat ist das Chelatderiv. VII beständig. 10. Bei Ketoenoltautomeren erscheinen häufig dieselben Wellenlängen maximaler Absorption wieder, aber die Banden bei 280, 310 u. 345 mμ sind intensiver (100-mal) bei den Enolen als bei den Ketoformen. 11. Die absorbierenden Einheiten sind komplexe Chromophore, d. h. sie setzen sich aus 2 oder mehreren einfachen Chromophoren, wie C=C oder C=O zusammen. Bei der Absorption durch derartige komplexe Chromophore ist es oft möglich, 2 oder 3 Banden zu unterscheiden u. die Absorption, die durch die einfachen Chromophore hervorgerufen wird, zu lokalisieren. Ein Beispiel hierfür bieten die Banden der Benzoylgruppe: die wenig intensive Bande bei 310—320 mμ gehört zur Carbonylgruppe (C* = O), während die bei 280 mμ zur durch die Phenylgruppe beeinflußten Carbonylgruppe ($C_6H_5\cdot CO^*$) u. die bei 242 mμ zur durch die Carbonylgruppe beeinflußten Phenylgruppe ($C_6{}^*H_5\cdot C=O$) gehört. 12. Die verschiedenen elektron. Energieniveaus der C=O-Gruppe sind dieselben, oder nahezu dieselben, wie bei der C=C-Gruppe. — Untersucht wurden die Absorptionsspektren folgender Verbb.: *Benzoylaceton*, *Benzoylaceton-O-methyläther* (B-Äther), $C_6H_5\cdot C(OCH_3):CH\cdot CO\cdot CH_3$, *Benzoylaceton-O-äthyläther* (A-Äther), $C_6H_5\cdot CO\cdot CH=C(OC_2H_5)\cdot CH_3$, *C-Methylbenzoylaceton* [sowohl die Diketoform $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$, als auch die Enolform, wahrscheinlich $C_6H_5\cdot C(OH)=C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$], *C-Dimethylbenzoylaceton* [$C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$], *Phenyl-β-oxystyrylketon* [*Dibenzoylmethan*, $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$], *Phenylstyrylketon*, *Phenyl-β-methoxystyrylketon* u. *Phenyl-β-äthoxystyrylketon* [$C_6H_5\cdot$

$C(OR):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$], *Benzoylessigsäureäthylester*, verschiedene *Metallderivv. des Benzoylacetons*, sowie *Acetylphenylacetylen* u. *Phenylacetylen*. Ferner wurden die Raman-Spektren von *Aceton*, *Acetylaceton*, *Acetessigester*, *Benzoylaceton* u. *Benzoylessigsäureäthylester* bestimmt. Bzgl. Einzelheiten der sehr umfangreichen Arbeit muß auf das Original verwiesen werden. (J. chem. Soc. London **1934**. 883—901. Liverpool, Univ.) Corte.

R. A. Morton und **A. Mc Gookin**, *Die Absorptionsspektren von Nitrotoluidinen und verwandten Substanzen.* Vergleich der Absorptionsspektren von *Bzl.*, *Nitrobenzol*, *Anilin*, *o-*, *m-* u. *p-Tolylsäure*, *o-*, *m-* u. *p-Nitrotoluol*, *o-*, *m-* u. *p-Chlornitrobenzol*, *o-*, *m-* u. *p-Phenylendiamin*, *o-*, *m-* u. *p-Nitroanilin*, *o-*, *m-* u. *p-Aminophenol*, *o-*, *m-* u. *p-Acettoluidid* u. *o-*, *m-* u. *p-Nitrodimethylanilin*, sowie der Raman-Frequenzen von *Bzl.*, *Anilin*, *Toluol*, *Nitrobenzol*, *o-*, *m-* u. *p-Nitrotoluol* u. *o-*, *m-* u. *p-Toluidin* mit den Absorptionsspektren der 10 isomeren *Nitrotoluidine* führt nach Vff. zu folgenden Schlüssen: Der elektron. Mechanismus der Absorption ist beim *Bzl.*, *Toluol*, *Diphenylmethan* u. *Triphenylmethan* im wesentlichen derselbe, die geringen Unterschiede im Spektrum beruhen auf etwas unterschiedlichen Schwingungseffekten. Die Hauptabsorptionsbanden von Nitrobenzol, den Nitrotoluolen u. den Chlornitrotoluolen sind auf denselben Elektronenübergang zurückzuführen. Neue Elektronenniveaus entstehen, wenn NH_2- oder COOH-Gruppen in den Benzolring eingeführt werden; Quanten, die ca. 230 u. 280 mμ entsprechen, kehren bei den Toluylsäuren, dem Anilin u. den Toluidinen wieder. Die Nitroaniline zeigen neue Niveaus bei ungefähr 375 u. 405 mμ. Der Faktor, der die Absorption der Nitrotoluidine bestimmt, ist die relative Stellung der Nitro- u. der NH_2-Gruppe; so zeigen z. B. die Isomeren, die diese Gruppen in o-Stellung enthalten, ähnliche Spektren, wie o-Nitroanilin etc. Das Maximum bei 375 mμ ist beim p-Nitroanilin ca. 10-mal so intensiv wie beim m-Nitroanilin; das gleiche gilt für die Nitrotoluidine, in denen die NH_2- u. die NO_2-Gruppe in p- u. m-Stellung zueinander stehen. Die Spektren der Nitrotoluidine in saurer Lsg. ähneln denen der Nitrotoluole, die relative Stellung der CH_3- u. NO_2-Gruppe bestimmt jetzt die Absorption. Vergleich der Absorptionsspektren der Nitrotoluidine in alkoh. u. in wss. Lsg. zeigt, daß die Maxima sich unregelmäßig ändern, obwohl die allgemeine Gestalt der Kurven immer in beiden Lösungsmm. dieselbe ist. Die breiten Banden der Lsgg. sind beträchtlich durch Schwingungseffekte beeinflußt, u. die Wellenlängen der maximalen Absorption geben nur sehr angenäherte Schätzungen der Elektronenniveaus. Bzgl. weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Versuche. FF. der Nitrotoluidine [CH_3 = 1]: *3-*, *4-*, *5-*, *6-Nitro-o-toluidin*: 97, 107, 129, 92°. — *2-*, *4-*, *5-*, *6-Nitro-m-toluidin*: 108, 110, 98, 134°. — *2-*, *3-Nitro-p-toluidin*: 78, 117°. — *2-Nitroacet-p-toluidid*, F. 145°; Nitrierung mit rauchender HNO_3 unterhalb 0° lieferte *2,5-* u. *3,5-Dinitroacet-p-toluidid*; das Rohgemisch gab beim Lösen in konz. H_2SO_4 u. langsamem Zugeben von W. unter Kühlung, sowie anschließende fraktionierte Krystallisation aus wss. Aceton *2,3-Dinitro-p-toluidin* (große, gelbe Prismen, F. 124°; *Acetylderiv.*, F. 175°) u. *2,5-Dinitro-p-toluidin* (dunkelrote Nadeln, F. 189°; *Acetylderiv.*, F. 124°). — *2,3-Dinitrotoluol*, aus 2,3-Dinitro-p-toluidin beim Kochen mit absol. Alkohol u. konz. H_2SO_4 unter Zugabe von $NaNO_2$; aus A., F. 60°. — *2-Nitro-m-acettoluidid*, F. 126°. — *3,5-Dinitroacet-p-toluidid*, F. 195°. — *3,5-Dinitro-p-toluidin*, goldglänzende Flitter, F. 169°. — *3,5-Dinitrotoluol*, F. 93°. — *5-Nitroacet-m-toluidid*, F. 186°. (J. chem. Soc. London **1934**. 901—11. Liverpool, Univ.) Corte.

R. A. Morton und **A. J. A. de Gouveia**, *Chromophore Gruppen. I. Ultraviolettabsorptionsspektrum von Inden und einigen Derivaten.* Es wurden die Absorptionsspektren von *Inden*, *Hydrinden*, *Benzylideninden* u. *Cinnamylideninden* in A. u. Cyclohexan untersucht. Die Extinktionskurve von Hydrinden ist vom benzenoiden Typus, ähnlich den Xylolen, dem Allylbenzol u. den Verbb. $C_6H_5\cdot(CH_2)_n\cdot CH:CH_2$. Der Chromophor sitzt demnach im Bzl.-Ring u. wird nur wenig durch den 5-gliedrigen Ring beeinflußt. Das Absorptionsspektrum des Indens ähnelt sehr dem des Styrols u. dessen Alkylderivv., $C_6H_5\cdot CH:CH[CH_2]_n\cdot CH_3$. Die Absorption ist auf den komplexen Chromophor $C_6H_5C:C$ zurückzuführen. Bzgl. des Absorptionsmechanismus nehmen Vff. an, daß die Absorptionsbande bei 292—262 mμ durch ein absorbierendes Elektron des Bzl.-Rings unter dem Einfluß der konjugierten Äthylenbindung hervorgerufen wird, während die nicht aufgespaltene intensive Bande bei 249 mμ durch ein absorbierendes Elektron der Äthylenbindung, beeinflußt durch den Bzl.-Ring, erzeugt wird. Die Schwingungsfrequenzen 460 cm^{-1} u. 920 cm^{-1} treten im Spektrum des Indens, u. 940 cm^{-1} im Spektrum des Hydrindens auf. *Benzylideninden*, *Cinnamylideninden* u. *Crotonylideninden*

zeigen 3 Absorptionsgebiete, die sich durch 6000—7000 cm^{-1} unterscheiden. Die Unterschiede dieser Regionen sind von derselben Größenordnung wie die einiger stark ungesätt. Verbb., wie Carotin, Lycopin etc. Ferner wird auf die Beziehungen hingewiesen, die zwischen den verschiedenen Absorptionsgebieten u. den verschiedenen Chromophoren bestehen: —C=C— u. —C=C—C=C— absorbieren nur bei ca. 230 mμ; C_6H_5— bei 260—270 mμ (log ε = 2,6); $C_6H_5 \cdot \overset{|}{C}$=C— ruft 2 Absorptionen hervor, eine, log ε ca. 4, bei 250 mμ, die andere, log ε ca. 2,5, bei 270—290 mμ; $C_6H_5\overset{|}{C}$=C—C=C— erzeugt eine intensive Bande bei ca. 280 mμ u. $C_6H_5 \cdot (C{=}C)_2 \cdot C_6H_5$ 3 Banden. (J. chem. Soc. London **1934**. 911—16. Liverpool, Univ.) CORTE.

R. A. Morton und **A. J. A. de Gouveia**, *Chromophore Gruppen.* II. *Absorptionsspektren von Naphthalin, Hydronaphthalinen und verwandten Verbindungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Absorptionsspektren folgender Verbb. untersucht: *Naphthalin, 1-Methyl-, 2-Methyl-, 2,6-Dimethyl-, 2,7-Dimethyl-, 1-Methyl-5-äthyl-, 1-Methyl-6-äthyl-, 1-Methyl-7-äthyl-, 1,3,5-Trimethyl-, 1,3,8-Trimethyl-, 2,3,5-Trimethyl-* u. *1,6-Dimethyl-4-isopropylnaphthalin*, ferner Δ^1- u. *Δ^2-Dihydronaphthalin, Tetrahydronaphthalin, ac.-Tetrahydro-β-naphthol, Cadinen, Isocadinen, 1,2,3,4,9,10-Hexahydronaphthalin, 1,2,3,4,5,8,9,10-Octahydronaphthalin, Dekahydronaphthalin, Dekahydro-β-naphthol, Chinolin, Isochinolin, Abietinsäure, α-Camphoren* u. *Isotricyclo-α-camphoren* (sämtlich in Hexan), sowie die *Ba-Salze* der *Benzolsulfonsäure, Tetralinsulfonsäure* (vgl. WILLSTÄTTER u. SEITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **56** [1923]. 1392) u. *Naphthalinsulfonsäure* (in W.). — Einführung von Alkylgruppen in Naphthalin bewirkt nur verhältnismäßig geringe Änderungen in der Absorptionskurve. Die 1. Naphthalinbande liegt bei 320,5 mμ (log ε 1,3), u. in den Dialkylderivv. ist die Verschiebung (nach 321,8 $\pm$ 1 mμ) nur gering, aber der Extinktionskoeff. nimmt durchschnittlich um mehr als das 10-fache zu. Bei den trisubstituierten Derivv. liegt das 1. Maximum bei 324,6 $\pm$ 1,4 mμ, die Verschiebung ist also noch klein, aber die Intensität der Absorption nimmt weiter stark zu. Sowohl im Naphthalin selbst, wie auch in allen Substitutionsprodd. steigt die Intensität der Absorption bei kürzeren Wellenlängen als 285—290 mμ stark an; der Mittelwert in diesem 2. Teil des Spektrums ist log ε = 3,5—4. Die Muttersubstanz u. ihre Derivv. unterscheiden sich in diesem Teil des Spektrums nicht wesentlich. Der Grad der Aufspaltung ist im mittleren Ultraviolett von Deriv. zu Deriv. verschieden, ohne daß jedoch eine Gesetzmäßigkeit erkennbar ist. Ebensowenig zeigen die Δ cm^{-1}-Werte große Konstanz. Im Naphthalin erscheinen 2 klare Maxima bei 221 u. 217,5 mμ (log ε = 5). Dieser Typus selektiver Absorption erscheint bei allen di- u. trisubstituierten Derivv., ohne daß Verschiebungen von mehr als ca. 10 mμ auftreten. Demnach ruft das Naphthalinskelett 3 Absorptionsgebiete hervor: a) bei 295—325 mμ (niedrige ε-Werte, feine Aufspaltung, Δ cm^{-1} = 1000), b) bei 250—290 mμ (mäßig große ε-Werte, mäßige Aufspaltung, Δ cm^{-1} = 1000), c) bei ca. 220 mμ (hohe ε-Werte, mäßige Aufspaltung, Δ cm^{-1} = ca. 1200). Bei Substitution bleibt c bestehen, doch ist die Abgrenzung zwischen a u. b weniger ausgesprochen. Demnach muß das Naphthalinskelett als eine absorbierende Einheit angesehen werden, die vom Bzl. ganz verschieden ist. Da aber die 3 Regionen in gewissem Grade befähigt sind, unabhängige Veränderungen zu erleiden, so läßt sich das Naphthalinskelett nicht als ein einziger komplexer Chromophor auffassen. Die beobachtete Absorptionskurve ist die Summation dreier getrennter Kurven, von denen jede einem komplexen Chromophor entspricht. So entspricht z. B. c wahrscheinlich dem Chromophor C=C—$\overset{*}{C}$=C (ein Elektron der Äthylenbindung absorbiert) u. b wahrscheinlich dem Chromophor $\overset{*}{C}_6H_5$—C=C. Beim Chinolin u. Isochinolin beginnt die Absorption bei 310—320 mμ wie beim Naphthalin, u. die Lokalisierung der Maxima ist ebenfalls die gleiche, nur die log ε-Werte betragen 3,5—3,8 für Chinolin u. Isochinolin gegenüber 1,3—3,6 für Naphthalin. Die Gebiete a, b u. c treten ebenfalls auf, u. die Verteilung der relativen Intensitäten spricht für 3 getrennte Mechanismen; bzgl. der komplexen Chromophore mit konjugierten Doppelbindungen besteht deutlich Analogie zum Naphthalin. Δ^1-Dihydronaphthalin kann mit den Styrolen u. dem Inden verglichen werden. Das Gebiet a des Naphthalinspektrums ist verschwunden, aber das Gebiet b wird in einer im Entstehen begriffenen Form durch Banden bei 293 u. 273 mμ wiedergegeben. Abgesehen von der bis jetzt noch ungeklärten Verschiebung der 245—250 mμ-Bande des Indens u. der Styrole nach 260 mμ, stimmt die selektive Absorption von Δ^1-Dihydronaphthalin gut auf den Chromophor C_6H_5—$\overset{|}{C}$=C—. Δ^2-Dihydronaphthalin andererseits gibt fast genau das gleiche Ab-

sorptionsspektrum wie 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin, u. bestätigt so die Annahme von Ramart-Lucas u. Amagat (C. **1932**. II. 3872), daß eine nicht mit dem Bzl.-Kern konjugierte Doppelbindung keinen Einfluß auf die benzenoide Absorption hat. Demnach ist der Absorptionstypus, der mit dem benzenoiden Chromophor verbunden ist, sehr konstant, u. die Feststellung, daß 3 Maxima, ca. 274, 267, 260 mμ, log ε = 2,5—3,2, seine Eigg. beschreiben, trifft voll u. ganz zu. Auffallend ist, daß die Gruppe von 3 konjugierten Doppelbindungen sehr ähnliche chromophore Eigg. behält, selbst wenn ein N-Atom dazwischentritt, wie im Pyridin, den Picolinen u. Lutidinen. Die Daten der Maxima dieser Verbb. zeigen eine große Analogie zum Bzl., Toluol bzw. den Xylolen. Im Gegensatz dazu zeigen Cadinen u. Isocadinen nur sehr schlecht definierte selektive Absorption bei Intensitäten zwischen denen von Tetralin (die von Baly u. Tuck, J. chem. Soc. London **93** [1908]. 1902, für das sog. α-*Tetrahydronaphthalin* erhaltenen Daten stimmen gut mit den für ein mit wenig Naphthalin verunreinigtes 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin erhaltenen Absorptionsdaten überein) u. Octahydronaphthalin. Schwierigkeiten treten bei polycycl. Substanzen mit nur 2 Doppelbindungen im Ringsystem auf. Abietinsäure zeigt als Deriv. des 1,2,3,4,5,10-Hexahydronaphthalins intensive, gut aufgespaltene, selektive Absorption. Dagegen ist die Auffassung, daß Konjugation für intensive, selektive Absorption wesentlich ist, schwer mit den beim α-*Camphoren* u. *Isotricyclocamphoren* erhaltenen Daten zu vereinbaren. Letztere Verb. zeigt intensive selektive Absorption, sollte aber als Deriv. des 1,4,7,8,9,10-Hexahydronaphthalins nicht selektiv absorbieren. Ähnliche Unstimmigkeiten finden sich beim *Cholesterin*, *Sitosterin* u. *Ergosterin*. Bzgl. der Beziehungen zwischen den Frequenzunterschieden (Δ cm^{-1}-Werte) im Ultraviolettabsorptionsspektrum u. den Raman-Frequenzen ergibt sich, daß der Δ cm^{-1}-Wert von 1450, der für die Entfernung der Submaxima im Ultraviolettabsorptionsspektrum ungesätt. Verbb. (z. B. Ergosterin) immer wieder auftritt, im Raman-Effekt den $C<\begin{smallmatrix}H\uparrow\\H\downarrow\end{smallmatrix}$-Schwingungen entspricht, obwohl der Mechanismus der Ultraviolettabsorption an erster Stelle durch das Vorhandensein der Ungesättigtheit bestimmt wird. Die C=O- u. die C=C-Schwingung bei 1700 bzw. 1600 ändern sich bei den einzelnen Verbb., woraus schon allein hervorgeht, daß die Anwendung des Raman-Effekts zur Identifizierung der Chromophore bei der Absorption ungesätt. Ketone nicht sehr viel nützen wird. Bzgl. Einzelheiten der umfangreichen Arbeit muß auf das Original verwiesen werden. (J. chem. Soc. London **1934**. 916—30. Liverpool, Univ.) Corte.

Kôzô Hayashi, *Spektrographische Untersuchungen über die Farbstoffe vom Benzopyryliumtypus.* III. *Über die Lichtabsorption von Cyanidin- und Delphinidinderivaten.* (II. vgl. C. **1934**. I. 3470.) Zur Aufklärung der Wrkg. einer 3-ständigen OH-Gruppe untersucht Vf. die Absorption von Cyanidinchlorid, Delphinidinchlorid u. deren Derivv., Galanginidinchlorid u. 3,5,7,3′-Tetraoxyflavyliumchlorid. Die Farbstoffe wurden wie früher durch Kondensation von Aldehyden mit Acetophenonen durch HCl-Gas dargestellt. Eine Anzahl dieser Verbb. gibt mit Alkalilaugen blaue Farbrkk., hierunter befinden sich auch solche mit CH_3O in 5- u. 7-Stellung; dies spricht gegen die Ansicht Karrers (C. **1927**. II. 2459), daß diese blaue Farbrk. auf das gleichzeitige Freibleiben von 7- u. 4′-OH zurückzuführen ist. Die Farbrkk. beruhen nicht auf Phenolatbldg., sondern auf Komplexbldg. — Synthet. Cyanidinchlorid-5,7,3′,4′-tetramethyläther u. Delphinidinchlorid-5,7,3′,4′,5′-pentamethyläther unterscheiden sich beträchtlich von den aus natürlichem Ausgangsmaterial dargestellten Präparaten von Karrer. Dagegen stimmen natürliches u. synthet. Cyanidinchlorid gut miteinander überein. — Der Eintritt von OH in der 3-Stellung des Flavyliummoleküls bewirkt stark bathochrome Verschiebung des im sichtbaren Gebiet liegenden 1. Absorptionsbandes ($1/\lambda$ = 1800—2000) u. starke Verflachung des 4. Absorptionsbandes bei 3500—3800. Das 2. Band bei $1/\lambda$ = 2450—2600 tritt nur bei Ggw. von OH in 3 auf, das 3., bei 2950 bis 3000, das nicht bei allen hier untersuchten Anthocyanidinen zu beobachten ist, scheint nicht an das 3-ständige OH gebunden zu sein. Ein 5. Band bei 4080 ist bisher nur bei Pelargonidin u. seinem 4-Methyläther beobachtet worden. — Die Gestalt der Absorptionskurven ist für jeden Anthocyanidintyp charakterist.; die Pelargonidinreihe zeigt die kompliziertesten, die Delphinidinreihe etwas einfachere, u. die Cyanidinreihe schließlich die einfachsten Kurven.

Versuche. Die Absorptionsmessungen wurden in absol. A. mit 0,12% HCl vorgenommen. Die Zahlen in ( ) bedeuten die Frequenzen der Absorptionsmaxima. Me. = Methanol. *Phloroglucindimethyläther*, aus Phloroglucin, Me. u. HCl-Gas. Tafeln,

Kp.$_{10}$ 170°. *Phloroglucinaldehyd-2,4-dimethyläther*, aus dem vorigen mit HCN + HCl in Ä. Fast farblose Nadeln aus verd. Methanol, F. 70°. — *ω-Acetoxyacetophenon*, $C_{10}H_{10}O_3$, aus ω-Chloracetophenon u. K-Acetat in sd. A. Tafeln aus Bzl.-Lg., F. 50°. — *5-Benzoyloxy-3,7-dioxyflavyliumchlorid, 5-Benzoylgalanginidinchlorid*, $C_{22}H_{15}O_5Cl$ + H_2O, aus 2-Benzoylphloroglucinaldehyd u. ω-Acetoxyacetophenon mit HCl-Gas in Essigester. Braun, amorph, Zers. 222°, l. in H_2SO_4 orangegelb, mit grüner Fluorescenz, in Me. orange, auf Zusatz von Alkali rotorange, mit $NaHCO_3$ rotviolett. (2000, 2650.) *3,5,7-Trioxyflavyliumchlorid, Galanginidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_4Cl$ + H_2O, aus dem vorigen u. 10%ig. NaOH in H-Atmosphäre. Braune Nadeln, Zers. >250° (1950, 2600). — *3-Acetoxybenzoesäure*, $C_9H_8O_4$, aus 3-Oxybenzoesäure, Acetanhydrid u. Pyridin. Blättchen aus W., F. ca. 133°. *Chlorid*, Kp.$_8$ 138—139°. *ω-3-Diacetoxyacetophenon*, $C_{12}H_{12}O_5$, durch Umsetzen von 3-Acetoxybenzoylchlorid mit Diazomethan in Ä. u. Erwärmen des entstandenen ω-Diazo-3-acetoxyacetophenons mit Eg. Gelbes Öl, Kp.$_{14}$ 189—197°. Daraus mit 2-Benzoylphloroglucinaldehyd u. HCl in Essigester *5-Benzoyloxy-3,7,3'-trioxyflavyliumchlorid*, $C_{22}H_{15}O_6Cl$ + H_2O, braunoranges, amorphes Pulver (2000, 2450, 3200, 3700), F. 180—181° (Zers.), l. in Me. orange, mit NaOH rotbraun, mit Soda oder $NaHCO_3$ violettrot, mit NH_3 rötlichblau, in konz. H_2SO_4 orange. *3,5,7,3'-Tetraoxyflavyliumchlorid*, $C_{15}H_{11}O_5Cl$ + H_2O, aus dem vorigen u. NaOH in H-Atmosphäre. Rotbraune Krystalle aus HCl u. etwas A., wird bei 200° schwarz, schm. nicht bis 270° (1900, 2450, 3200, 3800). — *ω-3,4-Triacetoxyacetophenon*, $C_{14}H_{14}O_7$, aus ω-Chlor-3,4-diacetoxyacetophenon, Acetanhydrid u. K-Acetat. Plättchen aus Me., F. 96°. *3,3',4'-Trioxy-5,7-dimethoxyflavyliumchlorid*, $C_{17}H_{15}O_6Cl$, aus O-Dimethylphloroglucinaldehyd, ω-3,4-Triacetoxyacetophenon u. HCl in Essigester + A. Braune Nadeln aus A. + Me. + verd. HCl, Zers. bei 208° (1850, 2600, 3550), l. in Me. violettstichig rot, mit Alkalien blau, in konz. H_2SO_4 orange. $FeCl_3$-Rk. in A. blauviolett. — *5-Benzoyloxy-3,7,3',4'-tetraoxyflavyliumchlorid, 5-Benzoylcyanidinchlorid*, $C_{22}H_{15}O_7Cl$ + H_2O, Darst. nach ROBERTSON u. ROBINSON, C. **1928**. II. 994 (1850, 2600, 3520, 3750). *3,5,7,3',4'-Pentaoxyflavyliumchlorid, Cyanidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_6Cl$ + H_2O, aus vorigem u. wss.-alkoh. NaOH. Rotbraune Nadeln (1800, 3550, 3750). — *Veratrol*, aus Brenzcatechin, $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH. Ausbeute 97%. Mit $CH_3 \cdot COCl$ u. $AlCl_3$ *Acetoveratron*, Krystalle, Kp.$_5$ 165—166°. Gibt mit Br in Chlf. *ω-Bromacetoveratron*, $C_{10}H_{11}O_3Br$, Nadeln aus A., F. 83—84°. Hieraus mit K-Acetat in sd. absol. A. *ω-Acetoxy-3,4-dimethoxyacetophenon*, $C_{12}H_{14}O_5$, Krystalle aus A., F. 87° (KAUFMANN u. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **51** [1918]. 128, geben 91—92° an). *3-Oxy-5,7,3',4'-tetramethoxyflavyliumchlorid*, $C_{19}H_{19}O_6Cl$ + $2^1/_2$ H_2O, aus O-Dimethylphloroglucinaldehyd, ω-Acetoxyveratron u. HCl in Essigester. Violette Nadeln aus wss.-alkoh. HCl, wird beim Trocknen schokoladefarbig. Zers. sich von 202° an (nach KARRER bei 145—148°) (Absorption 1900, 3580, 3750), l. in Me. rosa, mit Alkalien rotviolett bis blauviolett, dann verblassend oder in Gelbgrün übergehend, mit NH_3 erst gelbrot, dann gelb, in H_2SO_4 eosinrot. — *5-Benzoyloxy-3,7-dioxy-3',4'-dimethoxyflavyliumchlorid*, $C_{24}H_{19}O_7Cl$, aus 2-Benzoylphloroglucinaldehyd u. ω-Acetoxyacetoveratron. Rote Prismen aus methylalkoh. HCl, zers. bei 232—232° (1900, 2600, 3480, 3650), l. in Me. rosa, mit Alkalien blau, in H_2SO_4 orangerot. Mit verd. NaOH *3,5,7-Trioxy-3',4'-dimethoxyflavyliumchlorid*, $C_{17}H_{15}O_6Cl$ + H_2O, rotbraune Nadeln aus wss.-alkoh. HCl, F. >250° (1900, 3550, 3750), l. in Me. carminrot, mit NaOH, Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$ blau, mit NH_3 weinrot, in konz. H_2SO_4 eosinrot ohne Fluorescenz. — *O-Trimethylgallussäurechlorid*, aus der Säure u. $SOCl_2$. Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 77—78°, Kp.$_{10}$ 177°. Mit Na-Acetessigester *3,4,5-Trimethoxybenzoylessigester*, F. 91—92° aus Me. Daraus mit sd. 25%ig. H_2SO_4 *3,4,5-Trimethoxyacetophenon*, Nadeln, F. 72°. *ω-Brom-3,4,5-trimethoxyacetophenon*, $C_{11}H_{13}O_4Br$, aus Trimethoxyacetophenon u. Br in Chlf. Nadeln aus A., F. 64°. *ω-Acetoxy-3,4,5-trimethoxyacetophenon*, $C_{13}H_{16}O_6$, aus ω-Brom-3,4,5-trimethoxyacetophenon, K-Acetat u. etwas NaJ in sd. A. oder aus ω-Diazo-3,4,5-trimethoxyacetophenon u. Eg. bei 80—90°. Gelbliche Nadeln aus A., F. 85—86°. *ω-Diazo-3,4,5-trimethoxyacetophenon*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$, aus Trimethylgallussäurechlorid u. Diazomethan in Ä. Citronengelbe Nadeln aus A., Zers. bei 103°. — *3-Oxy-5,7,3',4',5'-pentamethoxyflavyliumchlorid*, $C_{20}H_{21}O_7Cl$ + $1^1/_2$ H_2O, aus Phloroglucinaldehyd-2,4-dimethyläther, ω-Acetoxy-3,4,5-trimethoxyacetophenon u. HCl in Essigester. Braune Nadeln aus wss.-alkoh. HCl, Zers. bei 203—204° (1900, 3000, 3600, 3780), l. in Me. hellrot, mit NaOH rotviolett, mit Soda orangegelb, mit Na-Acetat violett, dann gelb, mit $NaHCO_3$ erst rotviolett, dann blau u. braun, mit NH_3 violett. — *5-Benzoyloxy-3,7-dioxy-3',4',5'-trimethoxyflavyliumchlorid*, $C_{25}H_{21}O_8Cl$ + $^1/_2$ H_2O, aus 2-Benzoylphloroglucinaldehyd,

ω-Acetoxy-3,4,5-trimethoxyacetophenon u. HCl in Essigester bei 4°. Rotviolette Nadeln aus Me. + verd. HCl, Zers. bei 212° (1900, 2500, 3550), l. in Me. hellrot, mit Alkalien u. NH_3 blau, in H_2SO_4 orangerot. Gibt mit 10%ig. NaOH in H-Atmosphäre *3,5,7-Trioxy-3',4',5'-trimethoxyflavyliumchlorid*, $C_{18}H_{17}O_7Cl + 2^1/_4\ H_2O$, rotbraune Nadeln aus verd. HCl (1900, 3000, 3600, 3780). — *Syringasäure*, $C_9H_{10}O_5$, aus O-Trimethylgallussäure u. konz. H_2SO_4 nach Bogert u. Coyne, C. **1929**. I. 1812. F. 203—204° aus W. *O-Acetylsyringasäure*, $C_{11}H_{12}O_6$, aus Syringasäure, Acetanhydrid u. Pyridin. Nadeln aus Bzl., F. 187°. *Chlorid*, $C_{11}H_{11}O_5Cl$, Krystalle aus Bzl., F. 128—128,5°. *ω-4-Diacetoxy-3,4-dimethoxyacetophenon*, $C_{14}H_{16}O_7$, durch Umsetzen von Acetylsyringasäurechlorid mit CH_2N_2 u. Erhitzen des Prod. mit Eg. Gelbliche Nadeln aus Me., F. 123°. Liefert mit O-Dimethylphloroglucinaldehyd u. HCl in Essigester *3,4'-Dioxy-5,7,3',5'-tetramethoxyflavyliumchlorid*, $C_{19}H_{19}O_7Cl + 1^1/_4\ H_2O$, rotbraune Nadeln aus wss. alkoh. HCl, Zers. bei 235—239° (1950, 3000, 3600, 3780), l. in Me. scharlachrot, mit Alkalien u. NH_3 blau bis blauviolett, in H_2SO_4 carminrot. *5-Benzoyloxy-3,7,4'-trioxy-3',5'-dimethoxyflavyliumchlorid*, *5-Benzoylmalvidinchlorid*, $C_{24}H_{19}O_8Cl + 2^1/_2\ H_2O$, aus 2-Benzoylphloroglucinaldehyd, ω-4-Diacetoxy-3,5-dimethoxyacetophenon u. HCl in A. + Essigester. Braunrote Nadeln aus Me. + verd. HCl, wird bei 213° schwarz, zers. sich nicht bis 250° (1800, 2500, 3500). Mit NaOH *3,5,7,4'-Tetraoxy-3',5'-dimethoxyflavyliumchlorid*, $C_{17}H_{15}O_7Cl + H_2O$, rotbraune Stäbchen aus wss. alkoh. HCl (1800, 2950, 3600, 3750). — *ω-3,4,5-Tetraacetoxyacetophenon*, $C_{16}H_{16}O_9$ (Bradley, Robinson u. Schwarzenbach, C. **1930**. II. 246), Tafeln aus Methanol, F. 125—126°. Mit Benzoylphloroglucinaldehyd u. HCl in Essigester + A. bei 4° *5-Benzoyloxy-3,7,3',4',5'-pentaoxyflavyliumchlorid*, *5-Benzoyldelphinidinchlorid*, $C_{22}H_{15}O_8Cl + 2\ H_2O$, dunkelbraune Prismen aus A. + Me. + konz. HCl (1800, 2500, 3500). Hieraus mit 10%ig. NaOH *3,5,7,3',4',5'-Hexaoxyflavyliumchlorid*, *Delphinidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_7Cl + 3^1/_2\ H_2O$, schokoladebraune, goldglänzende Nadeln aus A. + konz. HCl (1900, 3550, 3750). — Das C. **1934**. I. 3470 für die Darst. von Pelargonidinchlorid aus violettroten Dahlien läßt sich auch zur Darst. von *Cyaninchlorid*, $C_{27}H_{31}O_{16}Cl + 3\ ^1/_2\ H_2O$ u. *Cyanidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_6Cl + ^1/_2\ H_2O$, aus dunkelroten oder violettroten Dahlien verwenden. — Mikrophotos der Krystalle einer Anzahl Flavyliumsalze s. auf den Tafeln des Originals. (Acta phytochim. **8**. 65—105. Mit 2 Tafeln. 1934. Tokyo, Kaiserl. Univ. [Orig.: dtsch.]) Ostertag.

J. S. Petrus Blumberger, *Der Azochromophor*. VI. (V. vgl. C. **1933**. II. 2237.) Vf. untersuchte die in den deutschen Patentschriften 120 048 u. 125 696 beschriebenen Perioxyazofarbstoffe hinsichtlich ihrer Farbänderung durch OH-Ionen. Auch hier tritt Chromophorinversion deutlich auf, was auf eine nahe Konfigurationsverwandtschaft dieser Farbstoffchromophoren mit denen der o-Oxyazochromophoren hinweist. Hieraus folgt, daß von einer Oxygruppe in der Nähe der Azogruppe tatsächlich ein tiefgehender Einfluß auf die letztere ausgeübt werden kann, ohne daß eine chinoide Konfiguration möglich ist. Der physikal. Sinn hiervon ist wahrscheinlich nichts anderes als eine Störung in der negativen Ladungswolke um die Azogruppe oder um eines der beiden N-Atome. Alle Abweichungen im Verh. der o-Oxyazofarbstoffe gegenüber den p-Oxyazofarbstoffen lassen sich aus einer Koordination zwischen Azo- u. Oxygruppe erklären. Selbst der Einwand der sog. Alkaliechtheit der o-Oxyazofarbstoffe hat jeden Wert verloren. Nur ausnahmsweise sind diese Farbstoffe alkal. Absol. unempfindlich hinsichtlich OH-Ionen ist keiner; die meisten sind selbst sehr empfindlich u. stehen den p-Oxyazofarbstoffen nicht oder kaum nach. Es ergibt sich, daß der wesentliche Unterschied, die Chromophorinversion, auf dem Entstehen eines Zustandes beruht, den man als Übergang zum vollkommenen chinoiden Zustand betrachten kann. (Chem. Weekbl. **32**. 6—8. 5/1. 1935. Delft, Lab. d. Ned. Verf.- en Chemikalienfabrik.) K. Wolf.

Cécile Stora, *Der ungesättigte Charakter von Farbstoffen in Zusammenhang mit ihrem Photopotential*. Vf. findet, daß beim Vertauschen von Hydroxyl- gegen Aminogruppe in verschiedenen organ. Farbstoffen sich das Photopotential nicht ändert u. ebenso unabhängig von der Zahl der alkylierten u. nicht alkylierten Aminogruppen ist. Die stärksten positiven Photopotentiale wurden bei den fluorescierenden Farbstoffen gefunden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 552—54. 11/2. 1935.) Vossen.

D_3. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Lespieau und **Lombard**, *Darstellung von En-in-olen und Dien-olen mit C_5 und C_6*. Kurzes Ref. nach C. R. hebd. Séances Acad. Sci. vgl. C. **1934**. II. 2670. Nachzutragen ist: Die in Ä. gel. Aldehyde werden langsam in das BrMg·C ⁝ C·MgBr eingerührt,

nach 24 Stdn. auf NH_4Cl-Eis gegossen, Ä. abdekantiert, untere Schicht mit HCl angesäuert, ausgeäthert, Ä. mit Kolonne abdest., Rest erst aus Salzbad, dann aus Paraffinbad im Vakuum dest. Da hierbei leicht explosive Zers. eintritt, wird der Kolbenhals mit einer dicken, durchlochten Kautschukscheibe verschlossen, welche wie ein Ventil wirkt. — Für *Divinylcarbinol* wird jetzt $n_D^{19} = 1,4452$ angegeben. *Tetrabromid*, $Kp._4$ 165°, $D.^{19}$ 2,474, $n_D^{19} = 1,606$, $M_D = 57,07$ (ber. 57,68). — Durch weitere Hydrierung *Diäthylcarbinol*, Kp. 113°, $D.^{23,5}$ 0,812, $n_D^{23,5} = 1,4060$. — Die RAMAN-Spektren der beiden Eninole u. Dienole wurden ermittelt. — Zers. man im Falle des Crotonaldehyds den Mg-Komplex nicht erst mit NH_4Cl, sondern direkt mit einer Säure, so scheint ein erheblicher Teil des Alkohols $CH:C\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot CH_3$ zu $CH:C\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ isomerisiert zu werden. Denn durch Addition von 2 H resultierte ein Prod. von $Kp._{13}$ 56—60°, welches in 3 Fraktionen zerlegt wurde; starke Exaltation der Mol.-Refr., verändertes RAMAN-Spektrum. Addition von 6 H ergab außer Äthylpropylcarbinol einen anderen Alkohol von $Kp._{756}$ 136°, $D.^{26}$ 0,8095, $n_D^{26} = 1,4122$, wahrscheinlich *Methyl-n-butylcarbinol* (Kp. 137°). (Bull. Soc. chim. France [5] **2**. 369—73. Febr. 1935.) LINDENBAUM.

R. M. Reed und **H. V. Tartar**, *Die Darstellung von Na-Alkylsulfonaten.* Im Vergleich zu der von NOLLER u. GORDON bzw. COLLIN, HILDITCH, MARSH u. MC LEOD (vgl. C. **1933**. I. 3067 bzw. **1934**. I. 3452) angewandten Methode zur Herst. von Alkylsulfonsäuren durch Oxydation der entsprechenden Mercaptane bietet die STRECKERsche Rk. (vgl. Liebigs Ann. Chem. **148** [1868]. 90), wie Vff. zeigen, ein geeignetes Verf. zur Herst. hochmolekularer Na-Alkylsulfonate, das auch in der Patentliteratur der letzten Jahre wiederholt beschrieben worden ist; denn es wird die Darst. der Mercaptane aus den Alkylhalogeniden vermieden u. die Reinigung der Sulfonate scheint leichter zu sein.

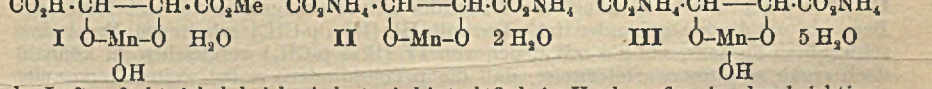
Versuche. Die angewandten Alkohole wurden durch wiederholte fraktionierte Dest. des Lorols (Handelsgemisch primärer Alkohole erhalten durch Hochdruckhydrierung von Palmkernöl oder Cocosnußöl) dargestellt u. nach RAMM u. MARVEL (vgl. C. **1932**. II. 1281) in die Bromide übergeführt. Die *Alkohole* (in Klammern die *Bromide*) zeigten folgende $Kp._{10}$: *n-Octyl-*, 89—90° (77°); *n-Decyl-*, 106—119° (110 bis 111°); *Lauryl-*, 135—137° (139°); *Myristyl-*, 159—161° (164°); *Cetyl-*, 179—181° (188°); *n-Octadecyl-*, 202° ($Kp._5$ 190—191°); *Laurylchlorid*, auf die gleiche Weise dargestellt, $Kp._{10}$ 125—126°. — Die Na-Alkylsulfonate wurden durch Umsetzung der Halogenide mit Na_2SO_3 im Autoklaven bei 180—200°, Ausziehen des Rk.-Gemisches mit PAe. u. Krystallisation des Rückstandes aus A. rein erhalten, sie bilden glänzende Platten. Dargestellt wurden: *n-Octyl-*, *n-Decyl-*, *n-Lauryl-*, *n-Myristyl-*, *n-Cetyl-*, *n-Octadecyl-Na-Sulfonat*. Beim Trocknen bei 105° trat keine Zers. ein, Octyl- u. Decyl-Na-Sulfonat sind etwas hygroskop., alle bilden in W. typ. seifenartige Lsgg. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 570—71. März 1935. Seattle, Univ. Washington.) SCHICKE.

Arthur Henry Ford-Moore und **John William Cole Phillips**, *Untersuchung der Acylvanillylamide. Vanillylamide der normalen Fettsäuren.* Es wurde die Reihe der Vanillylamide von der Essigsäure bis zur Octadecansäure synthetisiert. Um einheitliche Verbb. zu erhalten, wurden die dazu benötigten Säuren aus Alkylhalogeniden über die entsprechenden Cyanide oder Malonesterderivv. dargestellt. Es ergab sich, daß die erhaltenen Vanillylamide nahezu sämtlich höhere FF. zeigen, als die in der Literatur angegebenen. Die Vanillylamide von der Nonansäure bis zur Octadecansäure existieren in 2 Formen, die sich im F. u. in der Löslichkeit in Toluol bei 20° unterscheiden. Die höherschmelzende (α)-Form wurde durch Krystallisation, die niedrigerschmelzende (β)-Form durch Ausfällen aus benzol. Lsg. mit PAe. erhalten. Bei den niederen Gliedern der Reihe (Acetyl- bis Octoylvanillylamid) wurde nach beiden Methoden nur eine Form erhalten, doch wurden die Acetyl-, Propionyl-, Butyryl- u. Heptoylderivv. als α-Formen, u. die Valeryl-, Hexoyl- u. Octoylderivv. als β-Formen wegen ihrer FF. u. Löslichkeiten in Toluol bezeichnet (F.- u. Löslichkeitskurven der α- u. β-Formen der Säurevanillylamide mit gerader u. ungerader C-Zahl vgl. im Original). Bei den Löslichkeitsbestst. in Toluol zeigte es sich, daß die β-Derivv. mit einer geraden Anzahl C-Atome im Acylrest geringe oder keine Umwandlung in die α-Form erlitten. Eine Ausnahme bildete die β-Dodecylverb., die in konz. Lsgg. bei 37° eine schnelle Umwandlung erlitt. Bei den Acylderivv. mit ungerader C-Zahl im Acylrest scheinen sich in Lsg. die α- u. β-Formen gegenseitig ineinander umwandeln zu können. Von allen Verbb. wurde die relative Bitterkeit, die sie auf der Zunge hervorrufen, bestimmt. Als am bittersten erwiesen sich die Derivv. der Nonan- u. Decansäure. Ein Unter-

schied in der Bitterkeit der α- u. β-Formen der einzelnen Verbb. konnte nicht beobachtet werden.

Versuche. *Vanillylamin*, aus Vanillyloxim durch Red. mit Na-Amalgam, F. 137°. — Zur Darst. der Vanillylamide wurde Vanillylamin (2 Moll.) in trockenem Ä. suspendiert u. mit dem entsprechenden Säurechlorid (1 Mol) versetzt, wobei die Hälfte Vanillylamin als Hydrochlorid ausfällt, während das Amid gel. bleibt. — *Acetylvanillylamid*, $C_{10}H_{13}O_3N$, dargestellt mit Acetanhydrid; aus Essigester, F. 109—109,5°. — *Propionylvanillylamid*, $C_{11}H_{15}O_3N$, aus Bzl., F. 111,5°. — *Butyrylvanillylamid*, $C_{12}H_{17}O_3N$, aus Bzl., F. 75,5—76,5°. — *Valerylvanillylamid*, $C_{13}H_{19}O_3N$, Reinigung durch Fällen einer benzol. Lsg. (Eingießen in eiskalten PAe.), F. 60—60,5°. — *Hexoylvanillylamid*, $C_{14}H_{21}O_3N$, Reinigung analog vorigem, F. 49—49,5°. *Capronsäurechlorid*, Kp.$_{10}$ 46,5°. — *Heptoylvanillylamid*, $C_{15}H_{23}O_3N$, aus Bzl., F. 61°. *Heptansäure*, Kp.$_{13}$ 111,5°; *Chlorid*, Kp.$_{19}$ 74—75°; *Nitril*, Kp.$_{18}$ 77,5°. — *Octoylvanillylamid*, $C_{16}H_{25}O_3N$, Reinigung durch Ausfällen aus Bzl. wie oben, F. 44,5—45,5°. *Hexylmalonsäureäthylester*, Kp.$_{20}$ 154,5°. *Octansäure*, Kp.$_{16}$ 132°, F. 16,5°; *Chlorid*, Kp.$_{22}$ 91°. — *Nonoylvanillylamid*, $C_{17}H_{27}O_3N$; α-*Form*, aus Essigester, F. 59,5—60°; β-*Form*, durch Eingießen einer benzol. Lsg. der α-Form in PAe. (—10°), F. 51,5°. *Heptylalkohol*, aus Heptaldehyd mit Fe u. Essigsäure, Kp.$_{10}$ 74°. *Heptylbromid*, Kp.$_{20}$ 69°. *Heptylmalonsäureäthylester*, Kp.$_{10}$ 148—150°. *Nonansäure*, Kp.$_{10}$ 137°, F. 12°; *Chlorid*, Kp.$_6$ 89°. — *Decoylvanillylamid*, $C_{18}H_{29}O_3N$; α-*Form* aus Bzl., F. 60,5—61°; β-*Form*, F. 52 bis 52,5°. *Decansäure*, F. 31°, *Chlorid*, Kp.$_{20}$ 120°. — *Undecoylvanillylamid*, $C_{19}H_{31}O_3N$; α-*Form*, aus Benzol, F. 69,5°; β-*Form*, F. 62—62,5°. *Nonylalkohol*, aus Nonansäureäthylester mit Na u. Amylalkohol, Kp.$_{17}$ 112°, F. —5,5°. *Nonylbromid*, Kp.$_{14}$ 102°. *Nonylmalonsäureäthylester*, Kp.$_{11}$ 176,5°. *Undecansäure*, Kp.$_{11}$ 164°, F. 28°; *Chlorid*, Kp.$_{11}$ 123°. — *Dodecoylvanillylamid*, $C_{20}H_{33}O_3N$; α-*Form*, aus Benzol, F. 72,5—73°; β-*Form*, F. 67—67,5°. *Laurinsäurechlorid*, Kp.$_9$ 132°. — Die höheren Vanillylamide sind in Ä. kaum l., gehen also mit in den Nd., aus dem das Vanillylaminhydrochlorid nebst unverändertem Vanillin durch w. verd. HCl extrahiert wird. Der Rückstand ist dann das rohe Vanillylamid. — *Tridecoylvanillylamid*, $C_{21}H_{35}O_3N$, α-*Form*, F. 79,5 bis 80°; β-*Form*, F. 74—74,5°. *Dodecylbromid*, Kp.$_{16}$ 147—148°. *Tridecansäurenitril*, Kp.$_{12}$ 149—150°; *Chlorid*, Kp.$_{11}$ 145—146°. — *Tetradecoylvanillylamid*, $C_{22}H_{37}O_3N$; α-*Form* aus Bzl., F. 82°; β-*Form*, F. 76,5—77°. *Tetradecansäurechlorid*, Kp.$_{16}$ 174°. — *Pentadecoylvanillylamid*, $C_{23}H_{39}O_3N$; α-*Form* aus A., F. 87,5°; β-*Form*, F. 82—82,5°. *Tetradecylbromid*, Kp.$_6$ 141°. *Pentadecansäurechlorid*, Kp.$_5$ 157°. — *Hexadecoylvanillylamid*, $C_{24}H_{41}O_3N$; α-*Form*, aus Bzl., F. 89—89,5°; β-*Form*, F. 84—84,5°. *Palmitinsäurechlorid*, Kp.$_5$ 172°. — *Heptadecoylvanillylamid*, $C_{25}H_{43}O_3N$; α-*Form*, aus A. u. Essigester, F. 91,5—92°; β-*Form*, F. 88°. *Margarinsäure*, aus Cetyljodid über das Cyanid; *Äthylester*, Kp.$_4$ 171°, F. 25,3°; *Chlorid*, Kp.$_4$ 176°. — *Octadecoylvanillylamid*, $C_{26}H_{45}O_3N$; α-*Form*, aus Essigester u. A., F. 94,5—95°; β-*Form*, F. 90—90,5°. *Stearinsäurechlorid*, Kp.$_6$ 202—203°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** ([4] 15). 847—59. 1934. Salisbury, Wilts, England.) Corte.

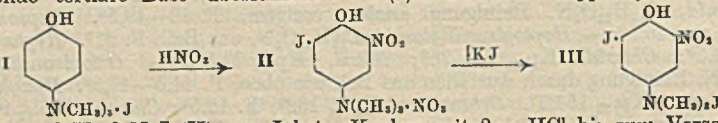
G. Lejeune, *Über einige Tartromanganisalze.* (Vgl. C. **1934**. I. 1304.) Löst man MnO_2-Hydrat (aus 2 g $KMnO_4$) in einem Brei von Li-Ditartrat, erhalten aus 10 g Weinsäure u. 1,6 g LiOH in je 10 ccm W., so bildet sich eine tief rote Lsg., welche sich allmählich entfärbt unter Abscheidung roter, in W. swl., vom Li-Ditartrat leicht trennbarer Kryställchen. Nach den Analysen Zus. $C_4H_2O_6LiMn, 2\,H_2O$. Das Salz macht J aus KJ frei, enthält also 3-wertiges Mn, so daß man ihm die Konst.-Formel I (Me = Li) zuschreiben muß. Mit K-Ditartrat erhält man analog das Salz $C_4H_2O_6KMn, 2\,H_2O$ (I, Me = K), rotbraune Kryställchen. Mit NH_4-Ditartrat bildet sich dagegen kein Salz; die rote Lsg. entfärbt sich langsam u. scheidet Manganotartrat aus. — Die Bldg. eines Komplexes mit an den OH-Gruppen der Weinsäure gebundenem Mn in Ggw. von NH_3 ist von Interesse. Gibt man Manganotartrat in konz. NH_4OH, so fällt $Mn(OH)_2$ aus, welches sich sodann vollständig wieder löst. Diese Lsg. oxydiert sich leicht an



der Luft u. färbt sich dabei dunkelrot; sie hinterläßt beim Verdampfen eine durchsichtige, rote M., welche allmählich NH_3 verliert unter Rückbldg. von Manganotartrat. Vf. hat das Mangano- u. das Manganisalz durch Fällen der ammoniakal. Lsg. mit überschüssigem Pyridin krystallisiert erhalten; es bildet sich eine ölige Schicht, welche

über Nacht — im Falle der Manganolsg. unter Luftabschluß — krystallisiert. Das Manganosalz bildet rosafarbige Nadeln von der Zus. $C_3H_2O_6(NH_4)_2Mn$, $2\,H_2O$ u. verliert bei 100° $2\,H_2O$ u. $1\,NH_3$; es kann durch Formel II repräsentiert werden. Das Manganisalz bildet braune, nach Trocknen rosafarbige Krystalle von der Zus. $C_3HO_6(NH_4)_2Mn$, $6\,H_2O$ u. verliert bei 100° $4\,H_2O$; man kann ihm Formel III zuschreiben. (C. R. hebd. Séances Acad Sci. **200**. 321—23. 21/1. 1935.) Lindenbaum.

Kenneth C. Roberts, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf p-Oxyphenyltrimethylammoniumjodid.* Bei einem Vers., *2-Amino-4-dimethylaminophenol* zu synthetisieren, wurde beobachtet, daß I mit verd. HNO_3 II gibt. II u. III ließen sich nicht in die entsprechende tertiäre Base überführen. — *5 (?)-Jod-3-nitro-4-oxyphenyltrimethylammo-*

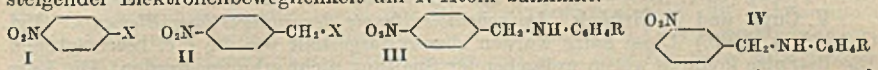


niumnitrat, $C_9H_{12}O_6N_3J$ (II), aus I beim Kochen mit 2-n. HCl bis zum Verschwinden des freien Jods; aus W. gelbe Nadeln, die sich oberhalb 210° zers. *Jodid*, $C_9H_{12}O_3N_2J_2$ (III), aus II mit KJ in wss. Lsg.; tiefgelber, krystalliner Nd., der sich nach Umkrystallisieren aus W. oberhalb 225° zers. (J. chem. Soc. London **1935**. 116. Jan. London, King's College.) Corte.

W. C. Davies, *Darstellung einiger p-substituierter Dialkylaniline.* Die folgenden Verff. sind neu. — *p-Nitrodimethylanilin.* 6,9 g p-Nitroanilin, 14,2 g CH_3J, 4 g NaOH u. 20 ccm CH_3OH im Rohr 8 Stdn. auf 90° erwärmen, CH_3OH entfernen, mit W. waschen, mit A. u. Kohle kochen. Aus A. gelbe Nadeln, F. 162°. — *p-Nitrodiäthylanilin.* In Gemisch von 18 g p-Nitrosodiäthylanilin, 100 ccm 2-n. H_2SO_4 u. 1,5 l W. während 3 Stdn. Lsg. von 7 g $KMnO_4$ in 1 l W. eintragen, Nd. nach 12 Stdn. abfiltrieren, in Bzl. lösen u. verdampfen. Aus PAe., F. 77°. — *p-Methoxy-* u. *p-Äthoxydimethylanilin.* 1 Mol. p-Anisidin oder p-Phenetidin u. 2 Moll. CH_3J in CH_3OH 2 Stdn. kochen, dabei langsam 2 Moll. wss. NaOH zugeben, CH_3OH entfernen, mit Dampf dest., Öl mit gleichem Vol. Acetanhydrid 2 Min. auf 100° erhitzen, wieder mit Dampf dest., Destillat mit Soda neutralisieren. Aus A., FF. 48 u. 35°. — *p-Methoxydiäthylanilin*, $C_{11}H_{17}ON$. 6 g p-Anisidin, 8 ccm C_2H_5J, 4 g NaOH u. 10 ccm A. im Rohr 8 Stdn. auf 120° erhitzen, wie vorst. verarbeiten. Öl, Kp.$_{772}$ 257°, D.$_4^{20}$ 0,9919, $n_D^{20} = 1{,}5372$, $n_F^{20} - n_C^{20} = 0{,}0203$. *Jodmethylat*, $C_{12}H_{20}ONJ$, aus A. + Ä., F. 127°. *Jodäthylat*, $C_{13}H_{22}ONJ$, aus Aceton, F. 162°. (Bull. Soc. chim. France [5] **2**. 295—96. Febr. 1935. Cardiff, Univ.) Lindenbaum.

D. H. Peacock, *Die Benzylierung von Aminen.* IV. *Die Geschwindigkeit der Reaktion von Benzylbromid mit Nitrobenzylanilin und einigen Derivaten.* (III. vgl. C. **1926**. II. 1134.) Früher wurde gezeigt, daß m-Nitrobenzylchlorid mit primären u. tertiären aromat. Aminen schneller reagiert als die entsprechende p-Verb. In den Nitrobenzylchloriden ist das Halogenatom vom Kern durch eine Methylengruppe getrennt; ist aber das Halogen direkt an den Kern gebunden, so verhalten sich die m- u. p-Verbb. umgekehrt (vgl. Nagornoff, Liebigs Ann. Chem. **76** [1899]. 425). Es wurde nun untersucht, ob eine ähnliche Beziehung auch für die *Nitroaniline* u. *Nitrobenzylaniline* besteht. Benzylchlorid reagiert schneller mit m- als mit p-Nitroanilin in methylalkoh. Lsg. u. *Benzylbromid* verhält sich in aceton. Lsg. ähnlich. Unter der Annahme, daß die NO_2-Gruppe in Verbb. vom Typus I u. II gleichmäßig wirkt, sollte, wenn in diesem Falle die Rk.-Geschwindigkeiten ebenfalls umgekehrt werden, Benzylbromid schneller mit p- (III, R = H) als mit m-Nitrobenzylanilin (IV, R = H) reagieren. Ist aber andererseits die geringere Rk.-Fähigkeit von p- gegenüber m-Nitrobenzylchlorid auf die größere elektronenanziehende Wrkg. der NO_2-Gruppe in p-Stellung zurückzuführen, so sollte IV (R = H) reaktionsfähiger sein als III (R = H), was auch der Vers. ergab. Andererseits reagierte III (R = p-Cl) mit Benzylbromid schneller als IV (R = p-Cl). Demnach hängt die Wrkg. der Nitrobenzylgruppe von der Natur der Base ab, an die sie gebunden ist. Die mit III (R = p-CH_3) erhaltenen Ergebnisse schwankten zu sehr, um sie mit denen von IV (R = p-CH_3) vergleichen zu können, doch ergab sich unerwarteterweise, daß die p-Toluidinderivv. bei weitem langsamer reagierten als die entsprechenden Anilinderivv. Aus den Verss. geht hervor, daß der Faktor, der die Rk.-Fähigkeit beeinflußt, der Elektronenüberschuß am N-Atom zu sein scheint, u. nicht die Eliminierungsleichtigkeit eines Protons. Was die Wrkg. des Cl-Atoms betrifft, so ähneln die erhaltenen Resultate denen, die bei anderen Verss.

(unveröffentlicht) mit *m*- u. *p-Chlor*- u. *Bromanilin* erhalten wurden. Die halogenierten Aniline reagieren langsamer als Anilin, u. die p-Verbb. schneller als die m-Verbb. Diese Ergebnisse sind leicht durch die Annahme erklärbar, daß sich die Rk.-Fähigkeit mit dem Grad des Elektronenüberschusses oder der Elektronenbeweglichkeit am N-Atom ändert. Je schneller diese Elektronen an die Stellen, die dem aktivierten Zustand entsprechen, verschoben werden, um so schneller reagiert die Base. Für die Erzeugung eines Elektronenüberschusses an der NH_2-Gruppe ist das p-Halogenatom wirksamer als das m-Halogenatom. Die Verbb. IV (R = m- oder p-Cl) verhalten sich ähnlich, woraus geschlossen werden kann, daß hier ebenfalls die Rk.-Fähigkeit mit steigender Elektronenbeweglichkeit am N-Atom zunimmt.



Versuche. Die Rk.-Geschwindigkeitsbestimmungen wurden in Aceton nach dem früher beschriebenen Verf. durchgeführt. Zur Darst. der Nitrobenzylaniline wurde das entsprechende Nitrobenzylchlorid mit dem entsprechenden Anilin in W. in Ggw. von Na_2CO_3 auf dem sd. W.-Bad umgesetzt: *3-Chlor-4'-nitrobenzylanilin*, $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$, aus A.-Essigester orange u. hellgelbe Krystalle, F. 66°; die Verb. ist dimorph. — *4-Chlor-3'-nitrobenzylanilin*; aus Butylalkohol, F. 81°. — *4-Chlor-4'-nitrobenzylanilin*, $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$; aus A., F. 99,5°. — *3-Chlor-3'-nitrobenzylanilin*; aus A. u. Essigester, F. 88°. — *3'-Nitrobenzyl-p-toluidin*; aus A. u. Essigester, F. 89°. — *4'-Nitrobenzylanilin*; F. 70,5°. — *m-Nitrobenzylanilin*; F. 84—85°. — *4'-Nitrobenzyl-p-toluidin*; F. 68—69°. — *3'-Nitrobenzyl-m-toluidin*; F. 79,5°. (J. chem. Soc. London **1935**. 16—18. Jan. Rangoon, Univ. College.) Corte.

S. M. Cherline und **A. J. Iacoubovitch**, *Untersuchung über die Arsenderivate der organischen Sulfide.* (Vgl. C. **1933**. II. 2000.) Es ist l. c. gezeigt worden, daß die sekundären Chlorarsine vom Typus $R \cdot S \cdot C_2H_4 \cdot AsCl \cdot Ar$ durch HCl leicht in $R \cdot S \cdot C_2H_5$ u. $Ar \cdot AsCl_2$ gespalten werden. Vff. haben weiter untersucht, wie die Festigkeit der Bindung zwischen As u. C in einem Aryldichlorarsin oder Diarylchlorarsin durch solche S-haltige Gruppen beeinflußt wird, deren S direkt in den aromat. Kern eingeführt ist. Sie haben die Arsonsäuren I, V u. VII (p-Verbb.) nach dem Verf. von Scheller (C. **1927**. II. 2229) dargestellt; V ist schon von Barber (C. **1931**. I. 944) auf einem anderen Wege erhalten worden. I läßt sich leicht zum Sulfon II oxydieren. Die aus I, II u. V in der üblichen Weise dargestellten Dichlorarsine III, IV u. VI sind beständig u. werden selbst durch sd. konz. HCl nicht zers. Als hingegen versucht wurde, das der Säure VII entsprechende Chlorarsin darzustellen, wurde statt dessen $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ erhalten. Die Rk. verläuft wohl wie folgt:

$$\text{VII} \xrightarrow{SO_2 + HCl} NCS \cdot C_6H_4 \cdot AsCl \cdot C_6H_5 \xrightarrow{+HCl} NCS \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot AsCl_2.$$

Aus den Verss. folgt: In den aromat. Kern eingeführter 2-wertiger S schwächt die Bindung zwischen As u. C bei den primären Chlorarsinen nicht merklich, dagegen bei den sekundären Chlorarsinen stark, denn $(C_6H_5)_2AsCl$ ist bekanntlich sehr beständig.

I $C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$ II $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$ III $C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$
IV $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$ V $NCS \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$
VI $NCS \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$ VII $NCS \cdot C_6H_4 \cdot AsO_2H \cdot C_6H_5$

Versuche. *p-[Äthylmercapto]-phenylarsonsäure* (I), $C_8H_{11}O_3SAs$. 12 g p-[Äthylmercapto]-anilin, 15 g $AsCl_3$ u. 2 ccm konz. H_2SO_4 in 200 ccm absol. CH_3OH lösen, bei 5—7° mit 3,7 g $NaNO_2$ in 10 ccm W. diazotieren u. noch 20 Min. rühren; auf 30° erwärmen, 1 g CuCl zugeben, auf W.-Bad erhitzen, nach beendeter Zers. A. mit W.-Dampf entfernen, Lsg. von dunklem Öl abgießen u. in Eis kühlen. Aus W. farblose Nadeln, kein F., unl. in konz. HCl (Umwandlung in Öl). Mit konz. HNO_3 vorübergehend carminrot. — *p-[Äthylmercapto]-phenyldichlorarsin* (III), $C_8H_9Cl_2SAs$. 2 g I in 20 ccm konz. HCl erhitzen, 1 Stde. SO_2 einleiten, in Eis kühlen. Aus Hexan (in Eis) perlmutterglänzende Plättchen, F. 39,5—40°, meist ll. Wird durch Chlorpikrin in alkal. Lsg. zu I reoxydiert (vgl. Jakubowitsch, C. **1933**. II. 3681). — *p-[Äthylsulfonyl]-phenylarsonsäure* (II), $C_8H_{11}O_5SAs$. 1. Durch Erwärmen der I mit 30%ig. Perhydrol. 2. I in 80%ig. Essigsäure lösen, schwach erwärmen, 10%ig. wss. $KMnO_4$-Lsg. eintragen, mit Oxalsäure entfärben, Filtrat verdampfen. Aus W. Plättchen, kein F. — *p-[Äthylsulfonyl]-phenyldichlorarsin* (IV), $C_8H_9O_2Cl_2SAs$. Aus II analog III bei Raumtemp. Aus Bzl.-PAe. Plättchen, F. 116—118,5°. — *p,p'-Di-[äthylmercapto]-arsenobenzol*, $C_{16}H_{18}S_2As_2$. Aus I (Na-Salz) in wss. Lsg. mit H_3PO_2 wie üblich. Aus C_6H_5Br-A. gelbliche Nädelchen. H_2SO_4-Lsg. rot, beim Erwärmen farblos. — (Mit **L. Exemplarsky**.)

p-Rhodanphenylarsonsäure (V), $C_7H_6O_3NSAs$. Aus 75 g p-Rhodananilin, 135 g $AsCl_3$ u. 66 g konz. H_2SO_4 in 1300 ccm CH_3OH usw. analog I; Rohprod. in CH_3OH lösen, Filtrat im Vakuum verdampfen. Aus 80%ig. Essigsäure oder CS_2-CH_3OH Plättchen. — *p-Rhodanphenyldichlorarsin* (VI), $C_7H_4NCl_2SAs$. Aus V wie oben bei Raumtemp. Aus Bzl.-PAe. Prismen, F. 55—56,5°, Kp.$_{7-8}$ 193—195° mit geringer Zers., l. außer in PAe. — *Phenyl-[p-rhodanphenyl]-arsonsäure* (VII), $C_{13}H_{10}O_2NSAs$. 15 g p-Rhodananilin in 300 ccm CH_3OH lösen, 12 g H_2SO_4 u. 25 g $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ zugeben, mit 7,5 g $NaNO_2$ bei 2—3° diazotieren, dann wie oben. Aus W. Plättchen, F. 138—139° (Zers.). Zers. sich beim Kochen der wss. Lsg. unter Bldg. eines amorphen, unl. Prod. (Bull. Soc. chim. France [5] **1**. 1367—73. Okt. 1934. Moskau, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

V. Čupr und **J. Širůček**, *Aminobenzolsulfonate der zweiwertigen Elemente.* (Vgl. C. **1935**. I. 2669.) Diese Salze wurden ebenso dargestellt wie die l. c. beschriebenen. Die Be-Salze konnten wegen weitgehender Spaltung nicht erhalten werden. Die Lsgg. der o-Aminobenzolsulfonate neigen zur Braunfärbung, die der m-Isomeren zur Rotfärbung. — o-Aminobenzolsulfonate. Alle sind luftbeständig. $(C_6H_6O_3NS)_2Mg$, $6\,H_2O$, schwach rötliche Kryställchen. $(C_6H_6O_3NS)_2Zn$, $4\,H_2O$, orangegelbe Krystalle. $(C_6H_6O_3NS)_2Cd$, $4\,H_2O$, ebenso. $(C_6H_6O_3NS)_2Ca$, bräunliche Tafeln. $(C_6H_6O_3NS)_2Sr$, H_2O, ebenso. $(C_6H_6O_3NS)_2Ba$, bräunliche Krystalle. $(C_6H_6O_3NS)_2Cu$, grünliche Schuppen. $(C_6H_6O_3NS)_2Mn$, schwach rosa Blättchen. $(C_6H_6O_3NS)_2Ni$, $4\,H_2O$, grün, sandig. $(C_6H_6O_3NS)_2Co$, $4\,H_2O$, dunkelrote Krystalle. — m-Aminobenzolsulfonate. Luftbeständig mit Ausnahme des Ca- u. Sr-Salzes. $(C_6H_6O_3NS)_2Mg$, $6\,H_2O$, gelbliche Kryställchen. $(C_6H_6O_3NS)_2Zn$, $4\,H_2O$, braune Krystalle. $(C_6H_6O_3NS)_2Cd$, violettrote Kryställchen. $(C_6H_6O_3NS)_2Ca$, $6\,H_2O$, schwach rötliche Tafeln, nach 3 Tagen völlig wasserfrei. $(C_6H_6O_3NS)_2Sr$, $6\,H_2O$, gelbliche Säulen. $(C_6H_6O_3NS)_2Ba$, $5\,H_2O$, gelbe oder rote Säulen. $(C_6H_6O_3NS)_2Mn$, $6\,H_2O$, gelbgrüne Krystalle. $(C_6H_6O_3NS)_2Ni$, $4\,H_2O$, grün, sandig. $(C_6H_6O_3NS)_2Co$, $6\,H_2O$, braunrote Krystalle. — p-Aminobenzolsulfonate. Einige Salze vgl. l. c. $(C_6H_6O_3NS)_2Cu$, $4\,H_2O$, schwarzgrüne Krystalle. $(C_6H_6O_3NS)_2Mn$, $2\,H_2O$, gelbe Nädelchen. $(C_6H_6O_3NS)_2Ni$, $4\,H_2O$ (vgl. EPHRAIM, Ber. dtsch. chem. Ges. **51** [1918]. 658). $(C_6H_6O_3NS)_2Co$, $6\,H_2O$, rote Krystalle. — Die Zuordnung des Be u. Mg zur Untergruppe Zn u. Cd ist auf Grund der Koordinationszahl der Hydrate nicht erweislich. Auffallend ist, daß das Co-Salz der o-Säure 4 Moll. Krystallwasser hat (sonst meist 6), u. daß die Cu- u. Mn-Salze der o-Säure u. das Cd-Salz der m-Säure wasserfrei krystallisieren. (J. prakt. Chem. [N. F.] **142**. 6—10. 18/1. 1935. Brünn, Univ.) LINDENBAUM.

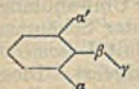
Marcel Mottier, *Über 4-Chlor-2-nitro- und 4-Chlor-2-aminophenol.* Vf. hat das Verf. von FAUST u. SAAME vereinfacht. — *4-Chlor-2-nitrophenol.* 75 g geschm. p-Chlorphenol bei Raumtemp. in Gemisch von 1125 ccm W. u. 750 ccm HNO_3 (D. 1,4) langsam unter Vermeidung einer Temp.-Erhöhung eingerührt, nach 48-std. Rühren Nd. abgesaugt. Rohausbeute 87 g. Aus A., F. 86—87°. Reinausbeute 65%. — *4-Chlor-2-aminophenol*, C_6H_6ONCl. Voriges mit Sn u. HCl bis zur Lsg. u. nochmals mit neuem Sn auf ca. 80° erwärmt, Filtrat eingeengt, k. mit HCl-Gas gesätt., Hydrochlorid abgesaugt, in W. gel. (Kohle), mit Soda neutralisiert, Base abgesaugt u. mit etwas W. gewaschen. Aus W. (Kohle) Blättchen, F. 137,5—138,5°. Reinausbeute ca. 54%. (Arch. Sci. physiques natur., Genève [5] **16** (139). 301—03. Nov./Dez. 1934. London, Imp. Coll.) LINDENBAUM.

Charles R. Hauser, Athey G. Gillaspie und **John W. Le Maistre**, *Die thermische Zersetzung von Aldchloriminen.* Wie HAUSER, HAUSER u. GILLASPIE (vgl. C. **1930**. II. 3548) zeigten, erleiden Aldchlorimine leicht therm. Zers. unter primärer Bldg. von Nitrilen u. HCl. Vff. berichten nun über die Synthese von 11 neuen Aldchloriminen u. die relative therm. Stabilität dieser u. anderer Aldchlorimine, wobei die Zers.-Prodd. substituierter Benzalchlorimine bei momentaner Zers. bestimmt wurden. Zu etwa 90% erfolgt Zers. des Chlorimins unter primärer Bldg. von Nitril u. HCl, während nur etwa 5% an sekundären Prodd., Iminhydrochlorid u. Cl_2, gebildet werden. Die momentanen Zers.-Tempp. von 22 Aldchloriminen wurden bestimmt; sie sind auf ± 5° reproduzierbar u. liegen zwischen 120—215°.

Versuche. *Darstellung der Aldchlorimine.* Wenn der Aldehyd fl. war, so wurde er mit einer frisch bereiteten Monochloraminlsg. geschüttelt (unter Zusatz von Eis) u. ein entstandener fester Stoff durch Schütteln koaguliert u. abfiltriert, ein öliges Rk.-Prod. in Ä. aufgenommen. Feste Aldehyde wurden durch Lösen in wenig Ä. u. Schütteln mit wss. Monochloraminlsg. umgesetzt; an Stelle von Ä. wurde bei den Nitrobenzaldehyden Essigester, bei den Nitrozimtaldehyden Dioxan angewandt. Feste

Chlorimine wurden aus A. oder Aceton umkrystallisiert oder durch Fällen aus Chlf. mit Ligroin gereinigt; da sich die fl. Chlorimine bei der Dest. zers., wurden sie in Ä. gel. u. der Ä. nach dem Trocknen im Vakuum abdest. Folgende *Chlorimine* wurden neu dargestellt: *3-Brombenzal-*, F. 21°; *3-Chlorbenzal-*, F. 15°; *3-Methoxybenzal-*, ölig; *2-Brombenzal-*, F. 48°; *4-Methylbenzal-*, F. 20°; *3-Nitro-4-methoxybenzal-*, F. 86—87°; *4-Nitrobenzal-*, F. 213° (Zers.); *Cinnamal-*, F. 52°; *2-Nitrocinnamal-*, F. 124° (Zers.); *3-Nitrocinnamal-*, F. 140—142° (Zers.); *4-Nitrocinnamalchlorimin*, F. 153—155° (Zers.). — 4-Chlorbenzaldehyd reagiert mit Monochloramin in neutraler wss.-alkoh. Lsg. kaum, in Ggw. von $NaHCO_3$ erfolgt in 1—1½ Stdn., mit 0,5-n. NaOH in wenigen Minuten Umsetzung zum Chlorimin; Kondensationen in Ggw. von Alkali können jedoch nur dann vorgenommen werden, wenn das Rk.-Prod. sofort ausfällt, da Aldchlorimine durch Alkali zers. werden. Kondensation von 2,4-Dinitro-, 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd u. α-Bromzimtaldehyd in Ä. oder Essigester gelang nicht; α-Chlorzimtaldehyd lieferte ein Prod., das etwa 18% des Chlorimins enthielt. — Die momentane therm. Zers. der substituierten Benzalchlorimine wurde in N_2 vorgenommen; es entstanden an RCN bzw. RCH = NH·HCl aus *2-Nitro-*, 92 bzw. 5,9%; *3-Nitro-*, 88 bzw. 8,1%; *4-Methoxy-*, 81 bzw. 5,0%; *2-Chlor-*, 87 bzw. 4,5%; *4-Chlorbenzalchlorimin*, 90 bzw. 4,8%. — *Stabilität der Aldchlorimine.* In einem Schmelzpunktsblock nach Dennis u. Shelton (C. **1930**. II. 2409) wurde die plötzliche Zers., begleitet von HCl-Entw., bestimmt. Folgende Tempp. wurden ermittelt: *Cinnamal-*, 120°; *2-Furfural-*, 165°; *Benzal-*, 170°; *3-Nitro-4-methoxybenzal-*, 168°; *3,4-Methylendioxybenzal-*, 170°; *3-Chlor-5-nitrobenzal-*, 215°; *o,m,p-Nitrocinnamal-*, 124, 142, 143°; *o-, m-, p-Methoxybenzal-*, 172, 177, 163°; *p-Methylbenzal-*, 178°; *o-, m-, p-Nitrobenzal-*, 180 bis 200, 213, 213°; *o-, m-, p-Chlorbenzal-*, 215, 215, 195°; *o-, m-, p-Brombenzalchlorimin*, 215, 215, 213°. Diese Werte sind von Verunreinigungen der Substanzen unabhängig; alle bei Raumtemp. festen Verbb., mit Ausnahme des p-Nitrobenzalchlorimins u. der Nitrocinnamalchlorimine, schmelzen bei Tempp., die unterhalb ihrer momentanen Zers.-Punkte liegen. Wie früher gezeigt wurde (l. c.), werden 2- u. 4-Chlor-, 4-Brom- u. 3-Nitrobenzalchlorimin, die relativ hohe Zers.-Tempp. besitzen, bei 30° innerhalb einiger Stdn. nur wenig verändert, während 2- u. 4-Methoxy- u. 3,4-Methylendioxybenzalchlorimin, die nur etwas niedrigere Zers.-Tempp. zeigen, in der gleichen Zeit vollkommen zers. werden. Cinnamalchlorimin, welches von allen Verbb. die niedrigste Zers.-Temp. besitzt, wird bei 30° stark zers.; o-Nitrobenzalchlorimin wird schneller verändert als seine Isomeren. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 567—70. März 1935. Durham, N. C., Duke Univ.) Schicke.

A. Weissberger, H. Bach und **E. Strasser**, *Darstellung und Versuche zur Spaltung von 2-Chlor-3,5-dinitro-4-chlormethyl- und 2,4,6-Tribrom-3-brommethylbenzoesäure.*



Es wurde versucht, Verbb. der allgemeinen Formel (nebenst.) in opt. Antipoden zu zerlegen. Untersucht wurden *2-Chlor-3,5-dinitro-4-chlormethylbenzoesäure* u. *2,4,6-Tribrom-4-brommethylbenzoesäure*, doch konnte in beiden Fällen kein Anzeichen für eine eingetretene Spaltung beobachtet werden.

Versuche. *3-Chlor-p-toluidin*, aus p-Nitrotoluol nach Blanksma (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **25** [1906]. 370); Kp. 225—226°, F. 6—7°. — *3-Chlor-p-tolunitril*, aus vorigem über die Diazoverb. mit CuCN; aus A., F. 60—61°. — *2-Chlor-4-chlormethylbenzonitril*, $C_8H_5NCl_2$, aus vorigem beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200°; aus PAc. Nadeln, F. 68—69,5°; die Stellung des neu eingetretenen Cl wurde durch die Bldg. von Chlorion beim Kochen mit alkoh. KOH-Lsg. bewiesen. Behandlung von geschmolzenem 3-Chlor-p-tolunitril mit Cl_2 im Licht ergab ein Prod., F. 67—69°, das 3 Cl-Atome enthielt. — *5-Chlor-2-nitro-p-tolunitril*, aus 3-Chlor-p-tolunitril mit Nitriersäure (30 Min. bei 60°); aus A. Krystalle, F. 91,5—92,5°. Hydrolyse mit 70%ig. H_2SO_4 gibt die *Säure*, F. 180°. — *3-Chlor-2,6-dinitro-p-tolylsäure*, aus vorigem oder 3-Chlor-p-tolunitril in konz. H_2SO_4 beim Erwärmen mit HNO_3 (d = 1,52) auf dem W.-Bad; aus A. u. Xylol Krystalle, F. 235—237°. — *2-Chlor-3,5-dinitro-4-chlormethylbenzoesäure*, $C_8H_4O_6N_2Cl_2$, aus 2-Chlor-4-chlormethylbenzonitril beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 u. HNO_3 (d = 1,52) auf dem W.-Bad; aus 25%ig. A. schwachgelbe Nadeln, F. 198 bis 200° (korr.); die Stellungen der NO_2-Gruppen sind sicher 3:5, da die schon anwesenden Substituenten u. die zuerst eintretende NO_2-Gruppe die Substituenten u. diese Stellungen dirigieren u. da der Eintritt von 2 NO_2-Gruppen in o-Stellung zueinander unter den Darst.-Bedingungen unmöglich erscheint. Die Salze mit Brucin, Strychnin, Chinin u. Chinidin zeigten in Chlf.- oder Acetonlsg. keine andere Aktivität

als die entsprechenden Salze der 3-Chlor-2,6-dinitro-p-tolylsäure. — *2,4,6-Tribrom-m-tolunitril*, $C_8H_4NBr_3$, aus 2,4,6-Tribrom-m-toluidin durch Diazotieren in konz. H_2SO_4 u. Eintropfen der verd., mit NaOH größtenteils neutralisierten Lsg. in eine 90° w. wss. Lsg. von Cu-Sulfat u. KCN; aus Lg. oder Cyclohexan Krystalle, F. 122—123° (123—124°, korr.). — *2,4,6-Tribrom-m-toluamid*, $C_8H_6ONBr_3$, aus vorigem beim Erhitzen mit 66%ig. HBr auf 160—180°; aus 50%-ig. A. Krystalle, F. 199—200° (202 bis 203°, korr.). Nebenher entstanden geringe Mengen der entsprechenden *Säure* u. *2,4,6-Tribromtoluol*. — *2,4,6-Tribrom-m-tolylsäure*, $C_8H_5O_2Br_3$, aus vorigem in konz. H_2SO_4 mit $NaNO_2$ (in W.) u. anschließendes Erhitzen auf 90°; aus 50%ig. CH_3OH Nadeln, die bei 160° sintern (Polymorphismus), F. 187,5—188,5° (190,5—191,5°, korr.). — *2,4,6-Tribrom-3-brommethylbenzoesäure*, $C_8H_4O_2Br_4$, aus vorigem in alkoholfreiem Chlf. beim Behandeln mit Br_2 (in Chlf.) in Ggw. von gepulvertem $NaHCO_3$ unter Belichtung; aus Bzl. Nadeln, F. 180,5—181,5° (183,5—184,5°, korr.). Diese Säure ist ebenfalls polymorph. Das Brucinsalz (aus Aceton oder Bzl.) zeigte in Chlf. kein anderes Drehungsvermögen als das Brucinsalz der 2,4,6-Tribrom-m-tolylsäure. Verlief die Krystallisation aus Aceton, Bzl. oder Dioxan langsam, so entstanden die Hydrobromide von Basen, die durch Kondensation der Brommethylgruppe entstanden waren. Entsprechende Beobachtungen wurden mit Coniin, Chinin u. Morphin in verschiedenen Lösungsmm. u. bei verschiedenen Tempp. gemacht. (J. chem. Soc. London **1935**. 68—71. Jan. Oxford, The Dyson Perrins Lab.) CORTE.

Jules Jarrousse, *Hydrierung der Di-[phenylbrenztraubensäure]*. Vf. hat die von BOUGAULT u. HEMMERLÉ (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **162** [1916]. 758) beschriebene *Di-[phenylbrenztraubensäure]* mit Na-Amalgam in ständig essigsaurer Lsg. hydriert. Die Ketonfunktion wird zu CH(OH) reduziert, u. es resultiert eine *Lactonsäure* $C_{18}H_{16}O_6$, welcher wahrscheinlich Formel I, weniger wahrscheinlich Formel I a zukommt. F. 225°, unl. in W., l. in A., Ä., swl. in Bzl., Chlf. Das leicht erhältliche *Na-Salz* kann zur Reinigung dienen. Mit h. Acetanhydrid ein *Acetylderiv.*, Krystalle, F. 168°. — Durch Erwärmen mit verd. NaOH oder Sodalsg. wird I zu einer 2-bas. *Säure* $C_{18}H_{18}O_6$, *3 H_2O* hydrolysiert, welche daher auch entsteht, wenn obiges Acetylderiv. alkal. verseift wird. Vf. schreibt der Säure Formel II zu. Aus W. Krystalle, F. gegen 140°,

I $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CO \cdot O$ / $C_6H_5 \cdot CH$———$CH \cdot CO_2H$

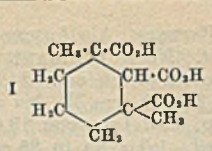
Ia $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)$——$O$ / $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CO$

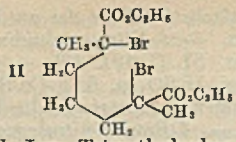
II $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$ / $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$

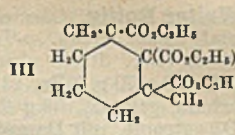
l. in A., zwl. in Ä., swl. in Bzl. *K-Salz*, Krystalle mit 2 H_2O, unl. in A., zur Reinigung der Säure gut brauchbar. Bemerkenswert ist, daß man I aus II nicht zurückgewinnen kann, u. daß II mit h. Acetanhydrid nicht das obige Acetylderiv. liefert. — Der F. der II ist unscharf; er entspricht einer Umwandlung. Wird II 2—3 Min. in einem Bad von 150—175° erhitzt, so entsteht unter Schäumen eine glasige M. Aus wenig Bzl. erhält man Krystalle, F. 136°, einer mit I *isomeren Lactonsäure* $C_{18}H_{16}O_5$, welche, mit verd. NaOH erwärmt, II zurückliefert. Diese Isomerie dürfte auf der Existenz von 3 asymm. C-Atomen in obigen Formeln beruhen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200**. 324—26. 21/1. 1935.) LINDENBAUM.

B. Arbusow und **O. Schapschinskaja**, *Versuche zur Darstellung der 1,3-Dimethylcyclohexantricarbonsäure-(1,2,3)*. RUZICKA u. Mitarbeiter (C. **1931**. II. 43) haben durch $KMnO_4$-Oxydation der Abietinsäure eine Tricarbonsäure $C_{11}H_{16}O_6$ erhalten, welcher später auf Grund der Unterss. von VOCKE (C. **1932**. II. 2641), HAWORTH (C. **1933**. I. 424) u. RUZICKA u. Mitarbeitern (C. **1933**. I. 2097. II. 1029) die Konst. I einer *1,3-Dimethylcyclohexantricarbonsäure-(1,2,3)* zugeschrieben worden ist. Vff. haben versucht, diese Säure zu synthetisieren. — Als Ausgangsmaterial diente α,α'-Dimethylpimelinsäure, deren Darst. verbessert wurde. Sie wurde in den Ester II übergeführt u. dieser mit Dinatriummalonester zum Ester III kondensiert. Als Nebenprod. entstand der Ester $CO_2C_2H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ (IV), gebildet durch Abspaltung von 2 HBr aus II unter der Wrkg. des C_2H_5ONa. Die durch Verseifen von III gewonnene Tetracarbonsäure war ölig u. wurde daher gleich durch Erhitzen decarboxyliert. Auch diese Säure konnte nicht krystallin erhalten werden; nach ihrer u. ihres Ag-Salzes Analysen lag nicht ganz reine *Säure* $C_{11}H_{16}O_6$ vor. Aus dem Ag-Salz wurde der reine, fl. *Trimethylester* dargestellt. Die aus diesem erhaltene Säure war wieder nicht krystallin; ihr *Ag-Salz* hatte die erwartete Zus. Wahrscheinlich lag ein Gemisch stereoisomerer Formen vor.

Versuche. *Dimethylpentantetracarbonsäureester*. Methylmalonester mit Na in A.

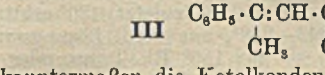


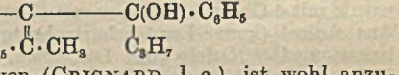


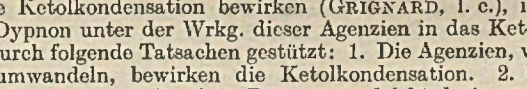


umgesetzt, in die ständig sd. Lsg. Trimethylenbromid eingetragen, noch 2 Stdn. gekocht, A. möglichst abdest., W. zugesetzt, mit H_2SO_4 neutralisiert, ausgeäthert usw. Kp.$_{10}$ 200—225° (Hauptmenge 225°). — *Freie Säure.* Vorigen mit KOH in W.-A. (3 : 8) 5 Stdn. gekocht, A. abdest., mit H_2SO_4 angesäuert u. ausgeäthert, Rohprod. im Soxhlet mit Ä. extrahiert. F. 210—211°. — *α,α'-Dimethylpimelinsäure.* Aus voriger bei 215 bis 220°. — *α,α'-Dimethyl-α,α'-dibrompimelinsäureäthylester* (II), $C_{13}H_{22}O_4Br_2$. In Gemisch der vorigen mit rotem P unter Rückfluß Br eingetragen (stürm. Rk.), noch 2 Stdn. auf W.-Bad erwärmt, absol. A. zugefügt, 3 Stdn. erhitzt, mit W. verd. u. ausgeäthert. Farblose Fl., Kp.$_{2,5}$ 182,5—184°, D.$^{16}_{0}$ 1,4284, n_D^{16} = 1,4888, M_D = 81,19 (ber. 80,84). — *1,3-Dimethylcyclohexantetracarbonsäure-(1,2,2,3)-tetraäthylester* (III), $C_{20}H_{32}O_8$. Alkoh. Lsg. von Dinatriummalonester (10% Überschuß) mit II versetzt, 3 Stdn. erwärmt, W. zugefügt, ausgeäthert u. fraktioniert. Kp.$_2$ 206—208°, dicke, farblose Fl., schwach riechend, bitter schmeckend, D.$^{11}_{0}$ 1,1054, n_D^{14} = 1,4613, M_D = 99,26 (ber. 98,97). — *1,5-Dimethylpentadien-(1,4)-dicarbonsäure-(1,5)-diäthylester* (IV), $C_{13}H_{20}O_4$. Aus den niedriger sd. Fraktionen. Kp.$_2$ 138—139°, Kp.$_{2,25}$ 141,5°, D.$^{15}_{0}$ 1,0451, n_D^{15} = 1,4775, M_D = 64,94 (ber. 64,60). — *Freie Säure,* $C_9H_{12}O_4$. Mit sd. alkoh. KOH. Aus wss. Aceton, dann Essigester Kryställchen, F. 168—171°, u. eine kleine Fraktion von F. 191—193°, offenbar Stereoisomere. — *Trimethylester* $C_{14}H_{22}O_8$. III mit methylalkoh. KOH 1½ Stdn. u. nach Zusatz von W. noch 5 Stdn. gekocht, angesäuert u. ausgeäthert, Öl unter 20 mm auf 160—165° erhitzt (CO_2-Abspaltung), kolophoniumartiges Prod. über das Ag-Salz verestert. Kp.$_{0,7}$ 158—162°, n_D^{12} = 1,4658, gelbliche Fl. Die *freie Säure* war eine spröde M.; *Ag-Salz,* $C_{11}H_{13}O_6Ag_3$. (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 437—42. 6/3. 1935. Kasan, BUTLEROW-Inst.) LINDENBAUM.

Dimitre Ivanoff, *Über die Konstitution des Dypnopinakons von M. Delacre.* Vor einiger Zeit (C. **1933**. I. 935) ist gezeigt worden, daß sich durch Kondensation des Komplexes $C_6H_5 \cdot CH(MgCl) \cdot CO_2Na$ mit Dypnon nur wenig δ-Ketonsäure bildet; das Hauptprod. (75%) war eine neutrale Substanz. Diese wurde später als das *Dypnopinakon* von DELACRE identifiziert. Dasselbe wurde auch (mit **M. Michova** u. **J. P. Pétrova**) erhalten mit $C_6H_5 \cdot CH(MgCl) \cdot CO_2MgCl$, (p) u. (o) $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH(MgCl) \cdot CO_2MgCl$ u. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2MgCl$; zu nicht über 30% mit $C_2H_5 \cdot OMgX$, iso-$C_4H_9 \cdot OMgX$ u. iso-$C_5H_{11} \cdot OMgX$ (Darst. nach GRIGNARD u. FLUCHAIRE, C. **1928**. I. 1958); fast quantitativ mit den MEUNIERschen Amino-Mg-Verbb., besonders mit der des $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ (Darst. nach GRIGNARD u. COLONGE, C. **1932**. I. 2830). — DELACRE hat dem Dypnopinakon Formel I zugeschrieben. Da jedoch obige Alkoholate u. Aminderivv.







bekanntermaßen die Ketolkondensation bewirken (GRIGNARD, l. c.), ist wohl anzunehmen, daß auch Dypnon unter der Wrkg. dieser Agenzien in das Ketol II übergeht. Diese Formel wird durch folgende Tatsachen gestützt: 1. Die Agenzien, welche Dypnon in Dypnopinakon umwandeln, bewirken die Ketolkondensation. 2. Dypnopinakon spaltet sich bei der Dest. unter at-Druck in Dypnon u. gleicht darin anderen Ketolen. 3. Man findet nach dem ZEREWITINOW-Verf. nur e i n akt. H-Atom. 4. Dypnopinakon enthält eine Ketonfunktion, denn es liefert mit n-C_3H_7MgBr (3 Moll.) ein *Glykol* $C_{35}H_{90}O_2$ (III), aus CH_3OH-wenig CCl_4 farblose Krystalle, F. 190—191°. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 729—31. 15/10. 1934.) LINDENBAUM.

P. Carré und **D. Libermann**, *Über die Darstellung des Veratrylchlorids und über die Bildung des 9,10-Dihydroanthracenkerns.* (Bull. Soc. chim. France [5] **2**. 291—95. Febr. 1935. — C. **1935**. I. 2172.) LINDENBAUM.

N. A. Preobrashenski, **A. M. Poljakowa** und **W. A. Preobrashenski**, *Die Synthese von Homopilopsäuren.* (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S.) [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] **2**. 562—69. 1934. — C. **1934**. I. 3750.) BERSIN.

Walter Rottig, *Über eine einfache Synthese des antiken Purpurs.* Als Ausgangsmaterial diente techn. p-Toluidin. — *2-Nitro-p-toluidinsulfat.* Nach ULLMANN u. DOOTSON (Ber. dtsch. chem. Ges. **51** [1918]. 19). — *4-Brom-2-nitrotoluol.* 24,3 g kryst. $CuSO_4$, 70 g KBr, 21 g konz. H_2SO_4 u. 39 g Cu-Späne in 155 ccm W. bis zur Entfärbung gekocht, 39 g des vorigen zugesetzt, in die h. Lsg. wss. Lsg. von 13,6 g $NaNO_2$ getropft, mit Dampf dest. — *4-Brom-2-nitrobenzaldehyd.* 1,5 g Na in 25 ccm absol. A. gel., 14,4 g des vorigen u. 7,5 g Äthylnitrit zugegeben, nach 24-std. Stehen in 100 ccm W. gegossen, vom vorigen (7 g) filtriert, mit Essigsäure gefällt, Oxim mit konz. HCl erwärmt u. mit Dampf dest. — *6,6'-Dibromindigo.* Aus vorigem mit Aceton u. NaOH wie üblich. — Aus 50 g p-Toluidin wurden 5,4 g Farbstoff erhalten. Schöne Ausfärbung auf Viscoseseide. (J. prakt. Chem. [N. F.] **142**. 35—36. 18/1. 1935. Münster, Univ.) LINDENBAUM.

Helen G. Dunlop, T. F. Macrae und **S. Horwood Tucker**, *Die Dicarbazyle.* VI. *Synthese des 1,1'-Dicarbazyls.* (V. vgl. C. **1934**. I. 2126.) Früher (vgl. IV. Mitt.) wurde die Synthese des 1,1'-Dicarbazyls aus 2,2'-Di-(o-nitrophenylamino)-diphenyl beschrieben; in der vorliegenden Arbeit gehen Vff. von den Verbb. I u. IV aus. Die Synthese aus I mißlang, da die Red. von III a zu unbrauchbaren Prodd. führte. Im 2. Fall, der sich in die in der IV. Mitt. beschriebene Form bringen läßt, werden die ungangbaren Wege herausgestellt. — 4-Chlor-3-nitrobenzonitril ist gegenüber 2,2'-Diaminodiphenyl weniger reaktionsfähig als 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (vgl. hierzu BREWIN u. TURNER, C. **1928**. I. 2081).

Versuche. Synthese von 1,1'-Dicarbazyl: Methode A. Aus *2,2'-Di-(2'',4''-dinitrophenylamino)-diphenyl* (I), $C_{24}H_{16}O_8N_6$. 2,2'-Diaminodiphenyl wurde mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol u. K_2CO_3 4 Stdn. auf 140° erhitzt. Aus Essigsäureanhydrid oder Pyridin ziegelrote Krystalle, F. 238—241° (korr.) (vgl. hierzu LE FÈVRE, C. **1929**. I. 3100). — Wurde das Rk.-Gemisch nur 5 Min. auf 190° erhitzt, so entstand *2-(2'',4''-Dinitrophenylamino)-2'-aminodiphenyl*, $C_{18}H_{14}O_4N_4$ (II), aus viel A. orange Blättchen, F. 168—170° (korr.) nach leichtem Sintern bei 162°. — *Salicylidenderiv.* von II, $C_{25}H_{18}O_5N_4$. Darst. aus II u. Salicylaldehyd; aus Aceton orangene Prismen, F. 181—182,5° (korr.). — *N-2',4'-Dinitrophenylcarbazol*, $C_{18}H_{11}O_4N_3$. Carbazol wurde im Gemisch wie bei I 12 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Mehrfaches Umkrystallisieren aus Xylol ergab orangebraune Krystalle, F. 188—190°. — *2,2'-Di-(2''-amino-4''-nitrophenylamino)-diphenyl*, $C_{24}H_{20}O_4N_6$ (III). Darst. durch Red. von I mittels $(NH_4)OH$-H_2S in alkoh. Lsg. Aus Bzl. kleine glänzend rote Krystalle, F. 126°. — *2,2'-Di-(5''-nitro-1'',2'',3''-benztriazolyl)-diphenyl*, $C_{24}H_{14}O_4N_8$ (III a). Aus III (in Eg. gel. durch Erhitzen mit $NaNO_2$). Amorphes gelbes Pulver, F. etwa 140°, explodiert beim Erhitzen. — Methode B. Aus *2,2'-Di-(2''-nitro-4''-cyanophenylamino)-diphenyl* (IV). — Das zur Darst. von IV benötigte *4-Chlor-3-nitrobenzonitril* wurde dargestellt a) nach dem Schema: p-Chlortoluol ⟶ p-Chlorbenzoesäure ⟶ 4-Chlor-3-nitrobenzoesäure ⟶ Säurechlorid ⟶ *Säureamid* ($C_7H_5O_3N_2Cl$, Nadeln, F. 153—154°) ⟶ Nitril, b) nach MATTAAR (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41** [1922]. 25) aus p-Chlorbenzonitril u. HNO_3 (D. 1,51) [HNO_3 von D. 1,49 nitrierte diese Verb. nicht, p-Dichlorbenzol u. p-Chlorbenzoesäure dagegen wurden von ihr nitriert]. — IV, $C_{26}H_{16}O_4N_6$. 2,2'-Diaminodiphenyl wurde mit 4-Chlor-3-nitrobenzonitril u. K_2CO_3 3 Stdn. auf 160 bis (zuletzt) 180° erhitzt. Aus Anisol (konz. Lsg.) scharlachrote Würfel, F. 243—248°, aus verd. Lösungsmm. kanariengelbe Nadeln (mit Lösungsm. krystallisiert). — Bei 150° Rk.-Temp. oder in Xylol entsteht bei vorst. Rk. nur das „Halbkondensationsprod." *2-(2''-Nitro-4''-cyanophenylamino)-2'-aminodiphenyl*, $C_{19}H_{14}O_2N_4$, aus A. ziegelrote Platten, F. 143°. — Durch Hydrolyse von IV (bei 200° im Bombenrohr) mittels konz. HCl-Essigsäure entstand *2,2'-Di-(2''-nitro-4''-carboxyphenylamino)-diphenyl*, $C_{26}H_{18}O_8N_4$ (V), aus A.-Pyridin orangebraune Blättchen, F. über 300° (Zers.). — Decarboxylierung von V ergab 2,2'-Di-o-nitrophenylaminodiphenyl (F. 188,5—189,5°). — *2,2'-Di-(2''-amino-4''-cyanophenylamino)-diphenyl*, $C_{26}H_{20}N_6$ (VI). Durch Red. von IV mit $SnCl_2$ in Essigsäure-HCl; aus A. Prismen, F. 194—197°. Durch salzsaure Hydrolyse entstand *2,2'-Di-(2''-amino-4''-carboxyphenylamino)-diphenyl*, $C_{26}H_{22}O_4N_4$, aus Nitrobenzol schwach braunes krystallines Pulver, das bei 265° sintert, sich bei 275° schwärzt u. bei 280° unter Aufbrausen schm. Decarboxylierung führte zum 2,2'-Di-(o-aminophenylamino-diphenyl, F. 225—227° (l. c.). — *2,2'-Di-(5''-cyano-1'',2'',3''-benztriazolyl)-diphenyl*, $C_{26}H_{14}N_8$. Darst. aus VI mit $NaNO_2$ wie oben. Aus Eg. perlmutterähnliche Platten, F. 269°. Bei $^1/_2$-std. Erhitzen auf 320° bildete sich unter Zers. eine Verb. mit F. 305 bis 307°, wahrscheinlich 6,6'-Dicyano-1,1'-dicarbazyl. Verseifung des Benztriazols

mittels alkoh. NaOH im Bombenrohr ergab *2,2'-Di-(5''-carboxy-1'',2'',3''-benztriazolyl)-diphenyl*, $C_{26}H_{16}O_4N_6$, aus Essigsäureanhydrid mikrokrystallin. Pulver, F. > 330°. (J. chem. Soc. London **1934**. 1672—78. Nov. Glasgow. Univ.) Pangritz.

T. Ukai und **S. Izumi**, *Synthese des β-Bromnicotinsäurediäthylamids.* Vff. haben aus 5-Brompyridin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (F. 134—136°) u. $(C_2H_5)_2NH$ das *β-Bromnicotinsäurediäthylamid*, $C_{10}H_{13}ON_2Br$, synthetisiert, schwarze Fl., Kp.$_4$ 160°; zeigt keine kardioton. Wrkg. auf das exstirpierte Froschherz. (J. pharmac. Soc. Japan **55**. 4. Jan. 1935. Kumamoto, Pharmaz. Fachsch. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Lindenbaum.

Leo F. Kuick und **Homer Adkins**, *Die Darstellung, Alkoholyse und Hydrogenolyse von Nicotinylacylmethanen.* Über das chem. Verh. von 1,3-Diketonen, die neben der einen CO-Gruppe eine Pyridyl- oder Piperidylgruppe enthalten, ist wenig bekannt; solche Verbb. sind aber bezüglich des Verh. von Diketonen gegen W., A. u. H_2 von Interesse. Vff. stellten Nicotinylacylmethane I ($R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_5H_4N$) durch Kondensation von Nicotinsäureäthylester mit geeigneten Ketonen in Ggw. von $NaOC_2H_5$ dar. Verss., Nicotinsäureäthylester mit Methyltridecylketon oder p-Phenylacetophenon, Laurinsäureäthylester mit Methylnicotinylketon oder Acetophenon u. N-Äthylnipecotinsäureäthylester mit Aceton oder Acetophenon zu kondensieren, waren erfolglos. — Die Verbb. I können bei der durch 8-std. Erhitzen mit absol. A. auf 200° bewirkten Alkoholyse einerseits Nicotinsäureäthylester u. das Keton $R \cdot CO \cdot CH_3$, andererseits Methylpyridylketon u. den Ester $R \cdot CO_2C_2H_5$ liefern. Die Rkk. verlaufen in allen Fällen nach beiden Richtungen. Bei R = CH_3, n- u. iso-C_4H_9 u. n-C_5H_{11} erhält man 41—43%, bei tert.-C_4H_9 50, bei C_6H_5 57% Nicotinsäureäthylester; die Ketone I gleichen also den früher untersuchten Analogen mit C_6H_5, Furyl u. tert.-C_4H_9 statt C_5H_4N (Beckham u. Adkins, C. **1935**. I. 2516), doch kommt die dort beobachtete Wrkg. von C_6H_5 u. tert.-C_4H_9 bei gleichzeitiger Anwesenheit von C_5H_4N nicht mehr in dem rein rechner. zu erwartenden Maße zur Geltung. — Bei der Hydrierung der Ketone I erfolgen dieselben Spaltungen wie in den Verss. von Sprague u. Adkins (C. **1935**. I. 2159), daneben wird der Pyridinkern hydriert; infolge der Eigg. der Rk.-Prodd. konnte immer nur ein geringer Teil derselben isoliert werden. Bei den Verbb. mit R = n-, iso- u. tert.-C_4H_9, n-C_5H_{11}, C_6H_5 u. Mesityl wurden die Ketone $R \cdot CO \cdot CH_3$ in 21—33%ig. Ausbeute isoliert; das andere Spaltungsprod., Nipecotinaldehyd, konnte nicht isoliert werden; er polymerisiert sich nach Wohl u. Losanitsch (Ber. dtsch. chem. Ges. **40** [1907]. 4695) sehr leicht. Die Ketone mit R = n- u. iso-C_4H_9 liefern daneben 19—30% Methylpiperidylketon. Abspaltung von 1 O-Atom unter Bldg. eines Monoketons erfolgt zu 52% bei R = Mesityl, zu 17% bei R = iso-C_4H_9; bei R = CH_3, tert.-C_4H_9 u. C_6H_5 werden in 33, 48 u. 14% des Ausgangsmaterials beide O-Atome ersetzt. Einige Ketone lieferten auch Alkohole u. 1,3-Glykole, die aber nicht rein erhalten wurden.

Versuche. Alle FF. sind korr. Darst. der Ketone I aus Nicotinsäureäthylester u. den Ketonen $R \cdot CO \cdot CH_3$ mit $NaOC_2H_5$ in Xylol, erst bei 45—60°, dann auf dem Wasserbad; das Darst.-Verf. wird von Fall zu Fall etwas modifiziert. Die Diketone geben mit $FeCl_3$ in A. tiefrote Färbungen. *Acetylnicotinylmethan*, $C_9H_9O_2N$ (I, R = CH_3), F. 83,5°, Kp.$_6$ 134—135°. HCl-Salz, F. 154°. *n-Valerylnicotinylmethan*, $C_{12}H_{15}ON$ (R = n-C_4H_9), Kp.$_8$ 165—168°. HCl-Salz, F. 122°. *Isovalerylnicotinylmethan*, $C_{12}H_{15}O_2N$ (R = iso-C_4H_9), F. 44°, Kp.$_3$ 134—135°. HCl-Salz, F. 128—129°. *Trimethylacetylnicotinylmethan*, $C_{12}H_{15}O_2N$ (R = tert.-C_4H_9), F. 44,5°, Kp.$_5$ 135—136°. HCl-Salz, F. 173°. *n-Capronylnicotinylmethan*, $C_{13}H_{17}O_2N$ (R = n-C_5H_{11}), F. 29,5°, Kp.$_2$ 150 bis 152°. HCl-Salz, F. 114°. *Benzoylnicotinylmethan*, $C_{14}H_{11}O_2N$ (R = C_6H_5), F. 121,5°, Kp.$_3$ 198—200°. HCl-Salz, F. 211°. *2,4,6-Trimethylbenzoylnicotinylmethan*, $C_{17}H_{17}O_2N$, F. 47,8°, Kp.$_1$ 186—190°. HCl-Salz, F. 218—219°. *Dinicotinylmethan*, $C_{13}H_{10}O_2N_2$, F. 198°. HCl-Salz, F. 240—241°. — Die Hydrierungen wurden durch Einw. von H_2 u. Raney-Ni in Ä. oder Dioxan bei 150—160° u. 150—250 at bewirkt. Acetylnicotinylmethan liefert *3-Butylpiperidin*, HCl-Salz, F. 148°. n-Valerylnicotinylmethan gibt Methylbutylketon u. *3-Piperidylmethylketon* (HCl-Salz, F. 114°). Isovalerylnicotinylmethan gibt Methylisobutylketon, 3-Piperidylmethylketon u. *1-[3-Piperidyl]-5-methylhexanon-(1 oder 3)*, $C_{12}H_{23}ON$, F. 104°, Kp.$_2$ 120—129°. Trimethylacetylnicotinylmethan gibt Pinakolin, *1-[3-Piperidyl]-4,4-dimethylpentan*, $C_{12}H_{25}N$ (Kp.$_7$ 133—135°; HCl-Salz, F. 152—153°) u. *1-[3-Piperidyl]-4,4-dimethylpentanol-(1 oder 3)* (HCl-Salz, F. 164—165°). Bei der Hydrierung des Capronylderiv. wurde nur Methyl-n-amylketon isoliert; das Benzoylderiv. gibt Acetophenon u. *1-[3-Piperidyl]-3-phenylpropan*, $C_{14}H_{21}N$, Kp.$_2$ 173—175°. Aus dem Trimethylbenzoylderiv. erhält man Methylmesityl-

keton u. *3-Piperidyl-1-mesitylpropanon-(1)*, $C_{17}H_{25}ON$, Kp.$_3$ 190—198°, HCl-Salz, F. 133—136°. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 143—47. Jan. 1935. Madison, Univ. of Wisconsin.) OSTERTAG.

Edward M. van Duzee und **Homer Adkins**, *Hydrierung und Hydrogenolyse von Äthern.* Verschiedene Autoren haben die Spaltung von Äthern R·O·R′ in R′H u. R·OH bzw. RH u. R′·OH durch H_2 in Ggw. von Ni-, Pt- u. Pd-Katalysatoren beobachtet. Infolge der zunehmenden Bedeutung von RANEY-Ni (COVERT, CONNOR u. ADKINS, C. **1932**. II. 1770) untersuchen Vff. das Verh. von Äthern gegen H_2 in Ggw. dieses Katalysators. Eine Anzahl von Äthern wird durch H_2 u. RANEY-Ni auch bei 200° noch nicht gespalten. Die *Benzyläther* werden bei niedrigerer Temp. gespalten als andere Äther; bei 100—150° erfolgt die Spaltung ausschließlich zwischen $C_6H_5 \cdot CH_2$ u. dem Äther-O. Über den Einfluß des zweiten Radikals auf die Leichtigkeit der Spaltung läßt sich nicht viel aussagen, da die scheinbaren Unterschiede in der zur Spaltung notwendigen Temp. auch durch Spuren von Verunreinigungen verursacht sein können; die Benzylaryläther werden leichter gespalten als die Alkyläther, namentlich wenn diese OH-Gruppen enthalten. Die Hydrierung erfolgt bei viel höherer Temp. als die Spaltung; bei Rkk., die bei 150° u. höher ausgeführt wurden, werden die Spaltprodd. gelegentlich auch hydriert. Die *Diaryläther* sind etwas beständiger als die Benzyläther; sie werden meist bei 150 bis 200° gespalten. Obwohl die Spaltprodd. weiterhin hydriert werden, treten keine Hydrierungsprodd. der angewandten Äther auf. Die Spaltung erfolgt bei den Phenyltolyläthern neben C_6H_5, bei p-Methoxyphenyl-o-tolyläthern neben $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4$. Die *Arylalkyläther* zeichnen sich vor den Diaryl- u. den Benzyläthern durch eine wesentlich höhere Beständigkeit aus; in 10 Fällen wurden bei 200° u. darunter die durch Hydrierung entstandenen entsprechenden Cyclohexylalkyläther erhalten. Die Ggw. von Alkoxygruppen in 3- oder 4-Stellung des Phenylrestes oder von Carbäthoxygruppen im Alkylrest hindert die Hydrierung nicht, doch ist die Ausbeute an Hydrierungsprodd. infolge der einsetzenden Spaltung geringer. Eine Ausnahme bildet Phenyldodecyläther, der bei 250° noch nicht hydriert, sondern gespalten wird. Die *Dialkyläther* sind gegen H_2 bei 200° völlig beständig; bei einer zur Spaltung der C—O-Bindung genügend hohen Temp. dürfte gleichzeitig Spaltung von C—C-Bindungen eintreten. — RANEY-Ni hat zwar vor auf Trägern niedergeschlagenem Ni manche Vorteile, doch ist z. B. Ni auf Kieselgur zur Hydrierung von Aryläthern viel besser geeignet.

Versuche. Einzelheiten der H-Spaltungsverss. s. Original. n ist n_D^{25}, D. ist $D.^{25}_{25}$. Darst. von Benzyläthern aus $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ u. Na-Alkylaten in den betreffenden Alkoholen oder in Toluol. Dasselbe Verf. wurde für einige andere aliphat. u. fettaromat. Äther verwendet. Einige Diaryläther wurden aus K-Phenolaten u. Brom-KW-stoffen in Ggw. von Cu-Pulver dargestellt. *O-Benzylsalicylsäuremethylester*, F. 47—48°, Kp.$_1$ 160 bis 161°. *Benzylphenyläther*, Kp.$_4$ 124—125°. *Benzyl-p-tolyläther*, Kp.$_3$ 142—144°. — *Dodecyläthyläther*, $C_{14}H_{30}O$, Kp.$_{6-7}$ 125—130°, n = 1,4278, D. 0,8015. *Dodecylbutyläther*, $C_{16}H_{34}O$, Kp.$_{13}$ 150—153°, n = 1,4305, D. 0,7988. *Dodecylphenyläther*, $C_{18}H_{30}O$, F. 23°, Kp.$_7$ 180—182°, n = 1,4820, D. 0,8939. *Dodecylbenzyläther*, $C_{19}H_{32}O$, Kp.$_7$ 186 bis 188°, n = 1,4771, D. 0,8829. — *Äthylenglykolphenylisoamyläther*, $C_{13}H_{20}O_2$, Kp.$_2$ 118°, n = 1,4867, D. 0,9575. *Äthylenglykolbenzyläthyläther*, $C_{11}H_{15}O_2$, Kp.$_{13}$ 115—118°, n = 1,4872, D. 0,9761. *Äthylenglykolmethylbutyläther*, $C_7H_{16}O_2$, Kp. 144—146°, n = 1,3988, D. 0,8390. *Äthylenglykoläthylbutyläther*, $C_8H_{16}O_2$, Kp. 161—162°, n = 1,4017, D. 0,8325. *Äthylenglykolbenzylphenyläther*, $C_{15}H_{16}O_2$, Kp.$_2$ 176—181°, n = 1,5566, D. 1,0787. — *Benzyl-sek.-butyläther*, $C_{11}H_{16}O$, Kp.$_{29}$ 108—109°, n = 1,4787, D. 0,9342. — *Trimethylenglykolmonobutyläther*, $C_7H_{16}O_2$, Kp.$_{13}$ 81—85°, n = 1,4238, D. 0,8936. *Trimethylenglykolmonocyclohexyläther*, $C_9H_{18}O_2$, Kp.$_2$ 91—93°, n = 1,4600, D. 0,9792. — *[γ-Phenylpropyl]-benzyläther*, $C_{16}H_{18}O$, Kp.$_7$ 166°, n = 1,5347, D. 1,0787. *[γ-Phenylpropyl]-butyläther*, $C_{13}H_{20}O$, Kp.$_{10}$ 116—118°, n = 1,4714, D. 0,8896. — *o-Tolyl-p-methoxyphenyläther*, $C_{14}H_{14}O_2$, Kp.$_5$ 151—153°, n = 1,5708, D. 1,0976. *m-Tolyl-p-methoxyphenyläther*, Kp.$_2$ 141—143°, n = 1,6597, D. 1,0951. *p-Tolyl-p-methoxyphenyläther*, F. 45—46°, Kp.$_5$ 162—164°. — *[δ-Phenylbutyl]-phenyläther*, $C_{16}H_{18}O$, Kp.$_1$ 144—146°, n = 1,5504, D. 1,0170. — *1,3,5-Tris-4-methoxyphenylbenzol*, $C_{27}H_{21}O_3$, F. 142—142,5°. — Die folgenden Verbb. treten als Hydrierungsprodd. der entsprechenden aromat. Verbb. auf: *[δ-Cyclohexylbutyl]-cyclohexyläther*, $C_{16}H_{30}O$, aus Phenylbutylphenyläther. Kp.$_5$ 150—153°, n = 1,4730, D. 0,9077. *[γ-Cyclohexylpropyl]-cyclohexyläther*, $C_{15}H_{28}O$, aus Phenylpropylphenyläther. Kp.$_5$ 138—140°, n = 1,4705, D. 0,9092. *[γ-Cyclohexylpropyl]-butyläther*, $C_{13}H_{26}O$, aus Phenylpropylbutyläther. Kp.$_{10}$ 117—118°, n = 1,4445, D. 0,8526. *[γ-Cyclohexyloxypropyl]-malonsäurediäthylester*, $C_{16}H_{28}O_5$, aus Phenoxy-

propylmalonester. Kp.$_4$ 173—175°, n = 1,4534, D. 1,0066. [*β-Cyclohexyloxyäthyl*]-*malonsäurediäthylester*, $C_{15}H_{26}O_5$, aus Phenoxyäthylmalonester. Kp.$_4$ 162—164°, n = 1,4534, D. 1,0220. *Äthylenglykolcyclohexylisoamyläther*, $C_{13}H_{26}O_2$, aus Äthylenglykolphenylisoamyläther. Kp.$_7$ 113—115°, n = 1,4416, D. 0,8919. *1,3,5-Tris-*[*4-methoxycyclohexyl*]-*cyclohexan*, $C_{27}H_{48}O_3$, aus Trismethoxyphenylbenzol. Kp.$_1$ 230—240°. — *O-Benzylsalicylsäureanilid*, $C_{20}H_{17}O_2N$, F. 117—118°. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 147 bis 151. Jan. 1935. Madison, Univ. of Wisconsin.) OSTERTAG.

T. Ukai und **M. Hayashi**, *Untersuchung über Thiocarbonylsalicylamid* [*2-Thioketo-4-keto-3,4-dihydrobenzoxazin-(1,3)*]. I. Bei der Darst. des Salicylallylamids aus Salicylsäure u. Allylsenföl nach DIELS u. BECCARD (Ber. dtsch. chem. Ges. **39** [1906]. 4125) bildet sich, wenn mit direktem Sonnenlicht bestrahlt wird, ein in Ä. unl. Nebenprod., welches aus Eg. Schuppen, F. 253°, bildet u. nach Analyse u. Mol.-Gew.-Best. die Formel $C_8H_5O_2NS$ besitzt. Die Bldg. der Verb. ist wie folgt zu formulieren:

$$C_6H_4{<}^{CO_2H}_{OH} + C_3H_5\cdot NCS \rightarrow C_3H_5\cdot OH + C_6H_4{<}^{CO\cdot N:C:S}_{OH} \rightarrow C_6H_4{<}^{CO-NH}_{O-CS} \quad \mathrm{I}$$

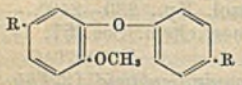
Es liegt also *Thiocarbonylsalicylamid* oder *2-Thioketo-4-keto-3,4-dihydrobenzoxazin-(1,3)* (I) vor. Denn die wss. Lsg. der Verb. reagiert sauer u. gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung; die Eg.-Lsg. wird durch J-KJ-Lsg. nicht entfärbt. Durch sd. HCl wird die Verb. in Salicylsäure, NH_3, CO_2 u. H_2S gespalten. Mit CH_2N_2 liefert sie ein *Methylderiv.*, $C_9H_7O_2NS$, F. 163°; das CH_3 wird am N stehend angenommen. Endgültig beweisend für Formel I ist, daß die Verb. durch H_2O_2 in wss.-alkal. Lsg. nach dem Verf. von KITAMURA (C. **1934**. I. 3891 u. früher) umgewandelt wird in das bekannte *Carbonylsalicylamid* oder *2,4-Diketo-3,4-dihydrobenzoxazin-(1,3)* (II), $C_8H_5O_3N$, Krystalle, F. 227°. Mit CH_2N_2 das *N-Methylderiv.*, $C_9H_7O_3N$, F. 149°. (J. pharmac. Soc. Japan **55**. 1—3. Jan. 1935. Kumamoto, Pharmaz. Fachsch. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) LINDENBAUM.

$$\mathrm{II}\quad C_6H_4{<}^{CO-NH}_{O-CO}$$

Alfred Goerner, *Die Oxydation von Glucose durch Luft in Gegenwart von Eisenpyrophosphat.* Es wurde die Oxydation von *Glucose* durch Luft in Ggw. von Fe-Pyrophosphat in einer geeignet gepufferten Lsg. untersucht unter Zusatz von Germiciden, um das Auftreten von Bakterien zu vermeiden. Reagiert das Germicid nicht mit dem Fe-Katalysator, so verläuft die Rk. genau ebenso wie in einer Mischung, die kein Germicid enthält. Daraus geht hervor, daß, entgegen der Annahme von THERIAULT, BUTTERFIELD u. MC NAMEE (C. **1933**. II. 693), Bakterien nicht das Entstehen der großen Mengen CO_2 bewirken. Mischungen, die Pyrophosphat u. Phosphatpuffer enthalten, entwickeln keine merklichen Mengen CO_2, wenn sie auf Glucose in Abwesenheit von Fe einwirken. Größere Mengen Pyrophosphat hemmen die Wirksamkeit des Fe als Katalysator nicht. (J. biol. Chemistry **105**. 705—09. 1934. New York, Brooklyn, Long Island College of Medicine.) CORTE.

Heisaburo Kondo, **Zoichi Narita** und **Shojiro Uyeo**, *Die Konstitution des Dauricins.* IV. (XXXIX. Mitt. *über die Alkaloide von Sinomenium- und Cocculusarten von* **H. Kondo**.) (III. vgl. C. **1930**. II. 3571; XXXVII. vgl. C. **1934**. II. 3256.) Wenn das *Dauricin* die in der III. Mitt. angegebene Konst.-Formel hätte, müßte sein *Methyläther* mit dem Coclaurintrimethyläther (C. **1930**. I. 3441) ident. sein. Aber dies ist nach früheren Unterss. (II. Mitt.) nicht der Fall. Vff. konnten der von FALTIS u. FRAUENDORFER (C. **1930**. I. 3314) für Dauricin vorgeschlagenen doppelten Formel $C_{38}H_{44}O_6N_2$ wegen einiger Mol.-Gew.-Beststt. bisher nicht zustimmen (vgl. III. Mitt.). Aber neue OCH_3-Beststt. einiger O-Methyldauricinderivv. ergaben Werte, welche für die C_{19}-Formel auf 2,5, für die C_{38}-Formel auf genau 5 OCH_3 stimmten. Diese Tatsache u. die inzwischen ausgeführten Unterss. über Tetrandrin u. Trilobin (C. **1932**. II. 2657. 2659), welche der gleichen Familie angehören, sprechen für die C_{38}-Formel. Es ist Vff. gelungen, die Richtigkeit dieser Formel auf rein synthet. Wege zu beweisen. — Als Ausgangsmaterial diente die Säure VIII, deren Synthese schon früher (C. **1933**. II. 1344) beschrieben worden ist. Da dieses Verf. aber sehr schlechte Ausbeute gibt, wurde es durch ein anderes ersetzt, welches die Stufen I—VIII durchläuft; bis zu V sind die Ausbeuten recht gut, dann weniger. Erhitzt man VIII mit Homoveratrylamin nach der Vorschrift von KINDLER u. PESCHKE (C. **1934**. I. 3346), so entsteht das Säureamid IX, welches nach dem üblichen Verf. mittels PCl_5 u. nachfolgender Hydrierung in das Tetrahydroisochinolinderiv. X umgewandelt wurde. X wurde sodann methyliert u. dem HOFMANNschen Abbau unterworfen. Das so erhaltene Methin XI war ident. mit dem *O-Methyldauricin-α-methin.* Der Dauricinmethyläther besitzt folglich Formel XII

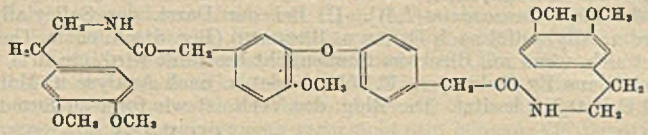
($R = CH_3$) u. Dauricin selbst Formel XII ($R = H$), da nach den Ergebnissen der III. Mitt. das einzige OH die o-Stellung zur Diphenylätherbrücke einnimmt. Die FALTISsche Formel ist also richtig. Auch der Zusammenhang zwischen Dauricin u. Coclaurin ist aufgeklärt.

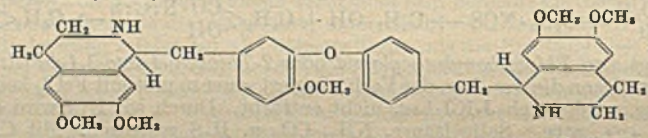


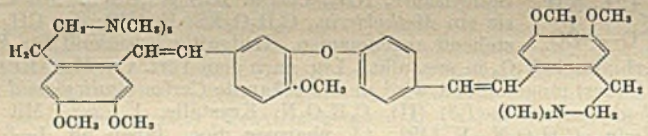
I $R = CH_3$; II $R = CO_2H$; III $R = COCl$; IV $R = CHO$

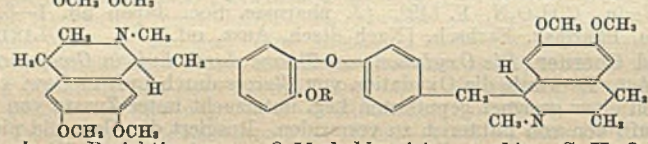
V $R = CH{:}C{\cdot}N{:}C{\cdot}C_6H_5$ (CO—O); VI $R = CH{:}C{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}C_6H_5$ (CO_2H)

VII $R = CH_2{\cdot}CO{\cdot}CO_2H$ VIII $R = CH_2{\cdot}CO_2H$

IX 

X 

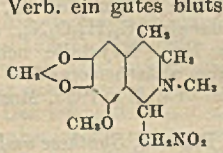
XI 

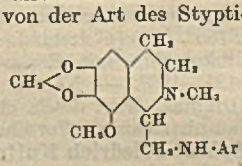
XII 

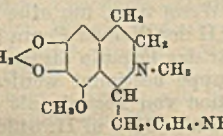
Versuche. Berichtigungen: *O-Methyldauricin-α-methin*, $C_{41}H_{50}O_6N_2$. Der frühere F. 108° (II. Mitt.) stieg nach Umkrystallisieren aus Bzl.-PAe. u. gutem Trocknen auf 127—128°. — *Jodmethylat*, $C_{43}H_{56}O_6N_2J_2$, 1,5 H_2O, aus Aceton-CH_3OH Krystallbüschel, bei 200° sinternd, bei 207—208° trübe, zähe M., bei ca. 230° klare Fl. — *Des-N-methyldauricin*, $C_{37}H_{36}O_6$, F. 86°. — *6-Methoxy-3,4'-ditolyläther* (I), $C_{15}H_{16}O_2$. Gemisch von m-Brom-p-kresolmethyläther (Kp.$_{18}$ 123°), p-Kresol, KOH u. etwas Naturkupfer C 4 Stdn. auf 210° erhitzt. Schwach riechendes Öl, Kp.$_8$ 170°, D.$^{20}_4$ 1,0812, $n_D^{20} = 1,5690$, $M_D = 69,13$ (ber. 67,55). — *6-Methoxydiphenyläther-3,4'-dicarbonsäure* (II), $C_{15}H_{12}O_6$. 30 g I mit 3,5 l W. im sd. W.-Bad gerührt, 83 g $KMnO_4$ eingetragen, nach Entfärbung mit Bzl. extrahiert, Filtrat eingedampft, mit Säure gefällt. Im Hochvakuum sublimiert, Blättchen, F. 312—313°. *Dimethylester*, $C_{17}H_{16}O_6$, aus CH_3OH Prismen, F. 96—97°. — *Dichlorid* (III), $C_{15}H_{10}O_4Cl_2$. Mit $SOCl_2$. Aus Xylol derbe Rhomben, F. 85—86°. — *6-Methoxydiphenyläther-3,4'-dialdehyd* (IV), $C_{15}H_{12}O_4$. III in trockenem Xylol gel., Pd-$BaSO_4$ zugesetzt u. bei 95—105° H durchgeleitet bis zur beendeten HCl-Entw., Filtrat im Vakuum verdampft, wiederholt aus Ä. umkrystallisiert oder im Hochvakuum dest. Kp.$_{0,015}$ 205—208°, Plättchen oder Nadeln, F. 80—83°. *Disemicarbazon*, $C_{17}H_{18}O_4N_6$, F. 228° (Zers.). Vgl. C. **1932**. II. 2657. — *Azlacton* $C_{33}H_{22}O_6N_2$ (V). Gemisch von IV, Hippursäure, geschm. Na-Acetat u. Acetanhydrid 1 Stde. auf W.-Bad erhitzt, in W. gegossen, aufgekocht, abgesaugt, mit sd. A. gewaschen u. mit Chlf. gekocht. F. 257—258°, swl. — *Säure* $C_{33}H_{26}O_8N_2$, H_2O (VI), aus A.-W., F. 248—249° (Zers.). — *Ketonsäure* $C_{19}H_{16}O_8$ (VII), aus Bzl.-CH_3OH, F. 198,5° (Zers.). Zeigt die Rkk. der α-Ketonsäuren. — *6-Methoxydiphenyläther-3,4'-diessigsäure* (VIII), $C_{17}H_{16}O_6$. 10 g V mit 40 g $Ba(OH)_2$, 140 ccm W. u. 20 ccm A. 3 Stdn. gekocht, nach Erkalten Nd. abgesaugt, in W. suspendiert, mit HCl angesäuert u. mit Essigester ausgeschüttelt. Essigesterrückstand in 10%ig. NaOH gel., 60 ccm 3%ig. H_2O_2 zugefügt, nach Stehen über Nacht ausgeäthert, äth. Lsg. mit CH_2N_2 versetzt, Ester (Kp.$_{0,02}$ ca. 180°) verseift. Aus verd. CH_3OH Prismen, F. 174—176°. *Dimethylester*, aus Ä.-PAe., F. 52—53°. — *Homoveratrylamin*. Darst. nach T. KONDO (C. **1928**. II. 55). Kp.$_8$ 145 bis 146°. *Pikrat*, aus Essigester Blättchen, F. 165—166°. — *6-Methoxydiphenyläther-3,4'-di-[acethomoveratrylamid]* (IX), $C_{37}H_{42}O_8N_2$. VIII u. voriges im Fraktionierkolben

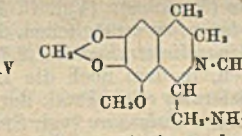
mit Tetralin unter Durchleiten von H 1 Stde. gekocht, restliches Tetralin im Vakuum abdest., in Chlf. gel., mit verd. HCl u. NaOH gewaschen usw. Aus Aceton oder Aceton-Essigester Nadeln, F. 139—140°. — *Synthet. O-Methyldauricin-α-methin* (XI). IX in Chlf. mit PCl_5 umgesetzt, nach 24 Stdn. mit Eiswasser zers., Chlf. im Vakuum entfernt, alkalisiert, mit Chlf. ausgeschüttelt, Chlf.-Rückstand mit Ä. ausgezogen, Ä.-Rückstand in verd. HCl gel. u. mit PtO_2 hydriert. Gebildetes X mit $(CH_3)_2SO_4$ u. Lauge methyliert, mit mehr Lauge 3 Stdn. gekocht, Öl in Bzl. gel., mit 1%ig. HCl ausgezogen, wieder alkalisiert, in Bzl. gel. u. aus Ä. umgel. Aus Bzl. (Eisschrank), dann Bzl.-PAe. Nadeln, F. 125—126,5°. *Jodmethylat*, $C_{13}H_{56}O_6N_2J_2$, 1,5 H_2O, aus Aceton-CH_3OH, Eigg. wie oben. (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 519—28. 6/3. 1935. Tokio, Univ.) LINDENBAUM.

O. J. Magidson und **I. E. Gorbowizki**, *Über Derivate des 1-Methylanhydrokotarnins und ihre anästhesierende Wirkung.* Da das Kotarnin in der Carbinolform bestehen kann, reagiert es leicht mit Verbb. mit beweglichen H-Atomen u. diese Kondensationsprodd. besitzen eine viel größere Beständigkeit als das Kotarnin selbst. Vff. haben das von HOPE u. ROBINSON (J. chem. Soc. London **99** [1911]. 2114) mit CH_3NO_2 erhaltene Prod. I zum [*Aminomethyl*]-*anhydrokotarnin* reduziert u. dieses mit aromat. Aldehyden zu Azomethinen kondensiert, die bei der Hydrierung Derivv. der Formel II lieferten, die wegen ihrer pharmakolog. Eigg. Interesse boten. Sie zeigen nicht mehr die charakterist. Eigg. des Kotarnins, wie blutstillende Wrkg. u. a., besitzen aber dafür ausgeprägte anästhesierende Eigg., besonders was die Oberflächenanästhesie anbelangt. Bei Prüfung an Menschen in der augenärztlichen Praxis erwies sich das *Benzylderiv. des* [*Aminomethyl*]-*anhydrokotarnins* dem Cocain an Wirksamkeit überlegen, während es nicht giftiger als dieses ist, doch ist die Reizwrkg. dieser Verb. ein grundsätzlicher Mangel. 4 Tropfen des *o-Oxybenzylderiv.*, in einer Konz. von 1 : 15% in den Conjunctivalsack des Kaninchenauges gebracht, bewirken deutliche Anästhesie; nach Stärke der Wrkg. folgen nach dieser Verb. das *p-Methoxybenzyl-*, das *Homovanillin-*, das *Homoveratryl-*, das *p-Oxybenzyl-*, das *Homopiperonyl-* u. als am schwächsten wirkendes das *Homobrenzcatechinderiv.* Es ist festzustellen, daß Einführung eines Radikals mit einer größeren Anzahl von HO-Gruppen (Brenzcatechin), die zu einer Erhöhung der hydrophilen Eigg. der Verb. führt, eine Herabsetzung der anästhesierenden Wrkg. bedingt, u. daß eine HO-Gruppe in *o*-Stellung die Wrkg. fördert, eine solche in *p*-Stellung sie dagegen abschwächt. Das *o*-Deriv. unterscheidet sich auch in seinem chem. Verh. vom *p*-Deriv.; die Kondensation des [Aminomethyl]-anhydrokotarnins mit Salicylaldehyd erfolgt leichter als mit p-Oxybenzaldehyd u. von den erhaltenen SCHIFFschen Basen ist das *p*-Deriv. leichter als das *o*-Deriv. reduzierbar. Es wurde vermutet, daß wegen der nahen Beziehungen von IV zu dem von AHLUWALIA, DAS KOCHHAR u. RÂY (vgl. C. **1933**. I. 62) dargestellten [*Aminotolyl*]-*anhydrokotarnin* (III, R = H) dieses anästhesierende Eigg. besitzen würde, doch zeigte das Acetylderiv. keine Wrkg.; ebensowenig lieferte Einführung der *β*-[Diäthylamino]-äthylgruppe [III, R = —$CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$] ein anästhesierend wirkendes Prod., doch war die Verb. ein gutes blutstillendes Mittel von der Art des Stypticins.

I 

II 

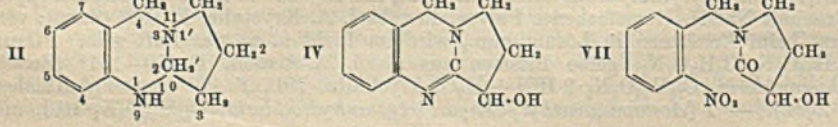
III 

IV 

Versuche. *1-*[*Aminomethyl*]-*anhydrokotarnin* (*1-*[*Aminomethyl*]-*2-methyl-6,7-methylendioxy-8-methoxyisochinolintetrahydrid-1,2,3,4*) (V), $C_{13}H_{18}O_3N_2$, durch Red. von [Nitromethyl]-anhydrokotarnin mit $SnCl_2$ bei 28—30° u. Zers. des $SnCl_2$-Doppelsalzes mit NaOH, cremefarbenes Pulver, aus absol. A. Krystalle, F. 183° (Zers.); verharzt beim Erwärmen in Lösungsmm., wird im Licht u. an der Luft gelb. *Pikrat*, $C_{13}H_{18}O_3N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Prismen aus absol. A.-Aceton, F. 150—151° (Zers.); *Dihydrochlorid*, $C_{13}H_{18}O_3N_2 \cdot 2\,HCl + H_2O$, krystallin. Nd., F. 170° (unter Aufblähen u. Zers.). — *1-*[*Acetaminomethyl*]-*anhydrokotarninhydrochlorid*, $C_{15}H_{20}O_4N_2 \cdot HCl$, aus

dem vorigen Dihydrochlorid, mit CH_3COCl, aus absol. A. (+ alkoh. HCl) durch Fällen mit Ä. Nadeln, F. 155—160°. — *1-[Benzylidenaminomethyl]-anhydrokotarnin*, $C_{20}H_{22}O_3N_2$, aus V mit Benzaldehyd in absol. A., Nadeln aus absol. A., F. 150°. — *1-[Benzylaminomethyl]-anhydrokotarnindihydrochlorid*, $C_{20}H_{24}O_3N_2 \cdot 2\,HCl$, durch Hydrierung des vorigen mit PtO_2 nach ADAMS in A., nach Zusatz von alkoh. HCl Krystalle aus absol. A., F. 181—183° (in zugeschmolzener Capillare); die *freie Base* ist ein helles Öl, das beim Stehenlassen dunkelt. — *1-[Veratrylidenaminomethyl]-anhydrokotarnin*, $C_{22}H_{26}O_5N_2$, aus V mit Veratrylaldehyd, Krystalle aus Essigester-PAe., F. 140—141°. — *1-[(3',4'-Dimethoxybenzylamino)-methyl]-anhydrokotarnindihydrochlorid*, $C_{22}H_{28}O_5N_2 \cdot 2\,HCl + H_2O$, durch Hydrierung des vorigen wie oben, Krystalle aus absol. A.-Ä., F. (nach dem Trocknen) 184°. — *1-[Vanillidenaminomethyl]-anhydrokotarnin*, $C_{21}H_{21}O_5N_2$, aus V mit Vanillin, Reinigung durch Kochen mit absol. A. u. Nachwaschen mit Ä., F. 192°. — *1-[Vanillylaminomethyl]-anhydrokotarnindihydrochlorid*, $C_{21}H_{26}O_5N_2 \cdot 2\,HCl$, durch Hydrierung des vorigen in alkoh. Suspension wie oben, Krystalle aus absol. A. (+ HCl) durch Fällen mit Ä., F. (in zugeschmolzener Capillare) 131°. — *1-[Piperonylidenaminomethyl]-anhydrokotarnin*, $C_{21}H_{22}O_5N_2$, aus V mit Piperonal, rosa gefärbte Blättchen aus absol. A., F. 161—162°. — *1-[Piperonylaminomethyl]-anhydrokotarnindihydrochlorid*, $C_{21}H_{24}O_5N_2 \cdot 2\,HCl$, durch Hydrierung des vorigen, wie oben, gelbe Krystalle aus absol. A.-Ä. (+ HCl), F. 178,5—180,5°. — *1-[(3',4'-Dioxybenzylidenamino)-methyl]-anhydrokotarnin*, $C_{20}H_{22}O_5N_2$, aus V mit Protocatechualdehyd, feinkrystallines, cremefarbenes Pulver aus absol. A., F. 192°; dunkelt an der Luft. — *1-[(3',4'-Dioxybenzylamino)-methyl]-anhydrokotarnindihydrochlorid*, $C_{20}H_{24}O_5N_2 \cdot 2\,HCl$, durch Hydrierung des vorigen wie oben, krystallines, cremefarbenes Pulver aus absol. A.-Ä. (+ HCl); sehr hygroskop. — *1-[Furfurylidenaminomethyl]-anhydrokotarnin*, $C_{18}H_{20}O_4N_2$, aus V mit Furfurol, Prismen aus absol. A., F. 154—155°. — *1-[(4'-Oxybenzylidenamino)-methyl]-anhydrokotarnin*, $C_{20}H_{22}O_4N_2$, aus V mit p-Oxybenzaldehyd, Prismen aus absol. A., F. 180—181°. — *1-[(4'-Oxybenzylamino)-methyl]-anhydrokotarnindihydrochlorid*, $C_{20}H_{24}O_4N_2 \cdot 2\,HCl + 2\,H_2O$, durch Hydrierung des vorigen wie oben, gelbliche Krystalle aus absol. A.-Ä. (+ HCl), F. 91—93°; zerfließt an der Luft. — *1-[(4'-Methoxybenzylidenamino)-methyl]-anhydrokotarnin*, $C_{21}H_{24}O_4N_2$, aus V mit Anisaldehyd, Prismen aus absol. A., F. 153—154°. — *1-[(4'-Methoxybenzylamino)-methyl]-anhydrokotarnindihydrochlorid*, $C_{21}H_{26}O_4N_2 \cdot 2\,HCl$, durch Hydrierung des vorigen wie oben, beim Stehenlassen Krystallisation, F. 196—197°. — *1-[(2'-Oxybenzylidenamino)-methyl]-anhydrokotarnin*, $C_{20}H_{22}O_4N_2$, aus V mit Salicylaldehyd, rhomboedr., stark lichtbrechende Krystalle aus absol. A., F. 145—146°. — *1-[(2'-Oxybenzylamino)-methyl]-anhydrokotarnindihydrochlorid*, $C_{20}H_{24}O_4N_2 \cdot 2\,HCl$, durch Hydrierung des vorigen u. Krystallisation wie oben, F. 200°. — *N-[β-(Diäthylamino)-äthyl]-p-toluidin* $C_{13}H_{22}N_2$, aus p-Toluidin u. salzsaurem *β*-[Diäthylamino]-äthylchlorid, Kp.$_6$ 136—140°. — *N-[β-(Diäthylamino)-äthyl]-p-toluidinderivat des Anhydrokotarnins*, $C_{25}H_{35}O_3N_3$, aus vorigem mit Kotarnin (+ wenig Na-Alkoholat), durch Einleiten von HCl in die äther. Lsg. das *Trihydrochlorid*, gelbes, sehr hygroskop. Pulver; *Chloroplatinat*, $C_{25}H_{35}O_3N_3 \cdot H_2PtCl_6$, F. 165°. — *[p-Acetaminotolyl]-anhydrokotarnin*, $C_{21}H_{24}O_4N_2$, aus [Aminotolyl]-anhydrokotarnin mit Essigsäureanhydrid in Bzl., Krystalle beim Verreiben mit Ä., F. 121—125°. — Nähere Angaben über die anästhesierenden Eigg. obiger Verbb. im Original. (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 656—64. 3/4. 1935. Moskau, Wissenschaftl. chem.-pharmazeut. Forschungsinst.) SCHICKE.

Ernst Späth, Friedrich Kuffner und **Norbert Platzer**, *Synthese und Konstitution des Peganins (Vasicins)*. (Vgl. C. **1935**. I. 2990.) Wenn man, um eine *Nomenklatur der Peganinderivv.* zu ermöglichen, der tricycl. Verb. II den Namen *Pegan [Pyrrolidino-1',2' : 3,2-(chinazolintetrahydrid-1,2,3,4)]* zuerteilt, war das Peganin als ein *Oxypegen-(9)* zu bezeichnen, in dem noch die Lage der OH-Gruppe bestimmt werden mußte. — Die Identifizierung eines Prod. der $KMnO_4$-Oxydation von Peganin als *4-Oxo-3,4-dihydrochinazolyl-3-essigsäure* (vgl. SPÄTH u. a., C. **1934**. I. 2131 u. II. 3126) ergab, daß die OH-Gruppe in 3, 2 oder 8 angeordnet war. — Die in der letzten (l. c.) Mitt. angewandte Bezifferung wurde auf Vorschlag von STELZNER im Sinne von II abgeändert. —



Über VII u. VIII wurde das *3-Oxypegen-(9)* (IV) dargestellt, das sich als ident. mit Peganin bzw. *Vasicin* erwies.

Versuche. Der aus Butyrolacton erhältliche *4-Brombuttersäuremethylester* wurde mit *Phthalimidkalium* umgesetzt (in absol. Xylol im Rohr bei 190—200°) zum *4-Phthalimidobuttersäuremethylester* (F. 85—88°). Gibt mit konz. H_2SO_4 auf dem W.-Bad nach Verdünnung mit W. bei Siedetemp. (Metallbad von 130°) *4-Phthalimidobuttersäure* (F., aus W., 113—115°). — Gibt mit rotem P u. Br auf dem W.-Bade die *4-Phthalimido-2-oxybuttersäure*; aus Ä., F. 102° (wasserhaltig); aus Bzl., F. 147—148° (krystallwasserfrei). — Gibt mit 25%ig. HCl bei 100° u. nach Veresterung den *4-Amino-2-oxybuttersäuremethylester*, der mit o-Nitrobenzylchlorid in das *1-o-Nitrobenzyl-3-oxypyrrolidon-2*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$ (VII) übergeführt wurde; Krystalle, aus W., F. 150—151°. — Neben VII wurde *3-Oxypyrrolidon-2* erhalten; aus Essigester, F. 84—85°. — Verb. VII gibt mit $SnCl_2$ in Eg. auf dem W.-Bade über die entsprechende Aminoverb. VIII das *Peganin (3-Oxypegen-9)*, $C_{11}H_{12}ON_2$ (IV); F. 211—212°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 699—702. 3/4. 1935. Wien, Univ.) BUSCH.

A. Orechoff und **N. Proskurnina**, *Über Sophoraalkaloide.* VII. *Über die Alkaloide von Sophora flavescens und über die Identität des Sophocarpidins mit dem Matrin.* (VI. vgl. C. **1935**. I. 403.) Vff. haben aus Ostsibirien stammende Wurzeln von Sophora flavescens untersucht u. gefunden, daß dieselben neben dem *Matrin* (KONDO, C. **1928**. I. 2407) auch das isomere *Sophocarpin* (IV. u. VI. Mitt.) enthalten. Sie haben dieses Matrin erstens mit einem Originalpräparat von KONDO, zweitens mit dem „Sophocarpidin" aus Sophora pachycarpa (IV. u. VI. Mitt.) verglichen. Die 3 Präparate zeigten den gleichen F. (um 75°) u. gaben miteinander keine F.-Depression. — Vff. hatten für die „Sophocarpidinsäure" u. deren K-Salz FF. 200—202° u. 222—226° gefunden, während KONDO für die Matrinsäure u. deren K-Salz FF. 222 u. 239° angibt. Ein von KONDO zugesandtes Präparat der Matrinsäure schmolz nun bei 202—203°. Eine Nachprüfung zeigte, daß die mit 4 H_2O krystallisierende „Sophocarpidinsäure" bei 105° hartnäckig ca. $^1/_2$ H_2O zurückhält u. dann ebenfalls bei 200—202° schm.; erst bei 125° wird sie wasserfrei, ist dann sehr hygroskop. u. zeigt F. 218—220°. Das KONDOsche Präparat u. die von Vff. aus Sophora flavescens dargestellte Säure verhielten sich ebenso, u. die 3 Präparate gaben miteinander keine F.-Depression. Auch das K-Salz wird erst nach längerem Trocknen wasserfrei erhalten, ist dann sehr hygroskop. u. schm. bei 237—239°. — Das aus dem K-Matrinat der Vff. mit CH_3J dargestellte *Methylmatrinsäuremethylesterjodmethylat* zeigte nach Umlösen aus Aceton F. 212—214° u. gab weder mit dem KONDOschen Präparat noch mit dem „Methylsophocarpidinsäuremethylesterjodmethylat" (IV. Mitt.) eine F.-Depression. — „Sophocarpidin" u. Matrin sind somit ident.; der erstere Name ist zu streichen. — Isolierung u. Trennung der Alkaloide aus den Wurzeln von Sophora flavescens werden ausführlich beschrieben. (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 429—31. 6/3. 1935.) LINDENBAUM.

A. Orechoff, **N. Proskurnina** und **R. Konowalowa**, *Über Sophoraalkaloide.* VIII. *Alkaloide aus den Samen und aus dem Kraute von Sophora alopecuroides.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Aus dem Kraut genannter Pflanze sind schon früher (III. Mitt.; C. **1933**. II. 1359) 2 Alkaloide, *Sophoridin* u. *Sophoramin*, isoliert worden. Es ist Vff. gelungen, das Basengemisch fast vollständig zu zerlegen u. noch weitere 3 Alkaloide rein zu isolieren. Das erste erwies sich als *Sophocarpin* (vgl. IV. u. VI. Mitt.) u. das zweite als *Matrin*. Das letzte Alkaloid ist neu u. wird *Aloperin* genannt; es besitzt die Zus. $C_{15}H_{24}N_2$, ist also isomer mit Spartyrin u. Sarothamnin. Das eine der beiden N-Atome weist sekundären Charakter auf (Bldg. eines Benzoylderiv.); das andere ist tertiär. — Die Samen der Pflanze enthalten ungefähr ebenso viel Alkaloide wie das Kraut (ca. 0,8%). Isoliert wurden *Sophocarpin*, *Matrin*, *Sophoridin* u. *Aloperin*, während Sophoramin fehlte.

Versuche. Kraut mit 28%ig. NH_4OH durchfeuchtet, mit Äthylenchlorid perkoliert, Auszüge mit 10%ig. HCl ausgeschüttelt, saure Lsg. mit K_2CO_3 gesätt. u. mit Chlf. extrahiert, ölige Rohbasen mit PAe. in l. u. unl. Teil zerlegt. Bzgl. der weiteren Verarbeitung muß auf das Original verwiesen werden; das Verf. beruht im wesentlichen auf fraktionierter Alkalisierung, wiederholtem Aufnehmen in PAe. u. Überführung in die Hydrojodide. Aus 31 kg Kraut wurden 56,8 g Sophoridin, 2,7 g Sophoramin, 11,9 g Sophocarpin, 11,6 g Matrin u. 2 g Aloperin erhalten. — *Aloperin*, $C_{15}H_{24}N_2$, aus PAe. Prismen, F. 73—75°, $[\alpha]_D = +85{,}90°$ in A., ll. in A., Ä., Chlf., schwerer in PAe., Aceton, W., ziemlich starke zweisäurige Base. Entfärbt $KMnO_4$ in H_2SO_4-Lsg. momentan. In A. mit alkoh. HCl das *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{26}N_2Cl_2$, aus A. Nadeln, F. 261

bis 263°, $[\alpha]_D = +92,40°$ in W. In A. mit konz. HJ das *Hydrojodid*, feinkrystallin, F. 242—244°. *Pikrat*, gelbe Flocken, Zers. gegen 235°. *Pikrolonat*, gelbes Pulver, F. 190—195° (Zers.). *Chloroaurat*, gelb, feinkrystallin, F. 204—206°. — *N-Benzoylderiv.*, $C_{22}H_{28}ON_2$. Mit $C_6H_5 \cdot COCl$ u. NaOH. Aus A. Nadeln, F. 161—162°. — *Jodmethylat des N-Methylaloperinhydrojodids*, $C_{17}H_{30}N_2J_2$. Aloperin u. CH_3J in Aceton 3 Stdn. gekocht. Aus W., F. 247—249°, swl. in A. — *N-Methylaloperinjodmethylat*, $C_{17}H_{29}N_2J$. Aus vorigem in W. mit 40%ig. NaOH; in Chlf. aufgenommen. Aus W. Nadeln, F. 190—195°. — (Mit **S. Yunussoff.**) Das aus den Samen mit Äthylenchlorid isolierte Basengemisch wurde in 10%ig. HCl gel. u. durch stufenweises Alkalisieren u. Ausäthern in 7 Fraktionen zerlegt. Aufarbeitung letzterer wie bei dem Kraut. Aus 40 kg Samen wurden 7 g Sophoridin, 54,4 g Sophocarpin, 42,6 g Matrin u. 1,9 g Aloperin erhalten. (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 431—36. 6/3. 1935.) LINDENBAUM.

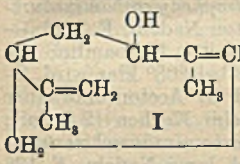
A. Orechoff und **S. Norkina**, *Über die Alkaloide von Arundo Donax L.* Diese mittelasiat. Schilfart aus der Familie der Gramineen enthält Alkaloide, was auffallend ist, da bisher keine alkaloidhaltige Graminee bekannt ist. Vff. haben ein krystallisiertes Alkaloid isoliert, welches sie *Donaxin* nennen. Zus. $C_{11}H_{14}N_2$, opt.-inakt., ziemlich starke einsäurige Base, ungesätt. Enthält nach dem ZEREWITINOW-Verf. 1 akt. H-Atom; das eine N-Atom scheint also sekundär zu sein. — (Mit **T. Maximowa.**) Gemahlene Blätter mit 10%ig. NH_4OH durchfeuchtet, mit Äthylenchlorid perkoliert, Auszüge mit verd. HCl ausgeschüttelt, saure Lsg. mit NH_4OH alkalisiert u. ausgeäthert, Rohprod. mit Aceton verrieben. *Donaxin*, $C_{11}H_{14}N_2$, bildet aus Aceton flache Nadeln oder Blättchen, F. 138—139°, ll. in A., Ä., Chlf., schwerer in Aceton, unl. in PAe. u. W., stark lackmusalkal. Entfärbt $KMnO_4$ in H_2SO_4-Lsg. momentan. *Pikrat*, aus A., F. 144—145°. *Perchlorat*, aus W., F. 150—151°. *Chloroplatinat*, aus 5%ig. HCl rote Nadeln, F. 180 bis 181° (Zers.). Mit CH_3J in A. ein *Monojodmethylat*, $C_{12}H_{17}N_2J$, aus A., F. 176—177°. (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 436—37. 6/3. 1935. Moskau, Pharmazeut. Forschungsinst.) LINDENBAUM.

R. Dulou, *Kryoskopische Eigenschaften einiger Terpenverbindungen.* Bei einer Durchmusterung der Literatur nach Verbb. mit hoher kryoskop. Konstante wurde festgestellt, daß die mit einer hohen Konstante K einhergehende niedrige Schmelzwärme meist mit einer geringen Krystallhärte verbunden ist. So ergibt sich für AgJ aus dem Schmelzdiagramm mit KJ $K = 834$; für p-Azoxyanisol, p-Azoxyphenetol u. Cholesterinbenzoat werden in der Literatur 764, 713 u. 1141 angegeben. Daraufhin wurden die Verbb. mit hoher Konstante in der Terpenreihe in erster Linie unter den niedrigerschm., weiche Krystalle bildenden Verbb. gesucht. Auch Campher bildet weiche Krystalle; die Verwendung zur Kryoskopie wird indessen vielfach durch den hohen F. gestört. Dagegen eignet sich *Camphenilon* (F. 36—37°), dessen Konstante zu 605 ermittelt wurde, vorzüglich zu Mol.-Gew.-Beststs. Infolge des niedrigen F. ist es auch für bei gewöhnlicher Temp. fl. Verbb. verwendbar; für die Messung genügt ein Thermometer mit $^1/_{10}$ Gradteilung. Die Konstante des *Camphens* ist bedeutend geringer, K = ca. 270. (Bull. Inst. Pin [2] **1934**. 210—13. Nov./Dez.) OSTERTAG.

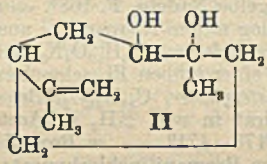
R. Padmanabhan und **S. K. Kulkarni Jatkar**, *Die optische Rotationsdispersion der Terpene.* Vff. untersuchen die Rotationsdispersion einiger Terpene im sichtbaren u. ultravioletten Gebiet. Keine der untersuchten Verbb. zeigt oberhalb 2400 Å selektive Absorption; gegenteilige Angaben sind wohl auf Verunreinigungen zurückzuführen. Pinen, Δ^3- u. Δ^4-Caren, Limonen u. Sabinen haben einfache, Thujen komplexe u. Sabinen anomale Rotationsdispersion. Die anomale Rotationsdispersion des Sabinens ist wahrscheinlich ebenso wie die des von DARMOIS (Ann. Chim. **22** [1911]. 281) untersuchten Nopinens nicht auf den COTTON-Effekt, sondern auf eine Überlagerung zweier Rotationen von entgegengesetztem Vorzeichen u. ungleicher Dispersion zurückzuführen, deren charakterist. Frequenzen im äußersten Ultraviolett liegen. Ob diese Erscheinung auf Uneinheitlichkeit oder auf der Wrkg. von 2 verschieden stark akt. Molekülhälften beruht, ist ungewiß. — Bei der *Best. von Absorptionsspektren* ist der zwischen Fe-Elektroden übergehende Hochspannungsfunken dem Fe-Bogen vorzuziehen. — Die untersuchten KW-stoffe wurden sämtlich sorgfältig gereinigt. *d-α-Pinen*, Kp.$_{20}$ 62°, D.$^{25}_4$ 0,8542, $n_D^{25} = 1,4645$, $[\alpha]_D = +47,89°$. *d-Limonen*, Kp.$_{20}$ 71°, D.$^{25}_4$ 0,8409, $n_D^{15} = 1,4725$, $[\alpha]_D = +120,73°$. *d-Camphen*, F. 46° (im Original irrtümlich Kp. 46°. D. Ref.). D.$^{50}_4$ 0,8450, $n_D^{25} = 1,4570$, $[\alpha]_D = +81,39°$. *d-Δ^3-Caren*, D.$^{25}_4$ 0,8575, $n_D^{25} = 1,4701$, $[\alpha]_D = +14,63°$. *Nitrosat*, F. 142° (Zers.). *d-α-Thujen*, Kp.$_{47}$ 70,5°, D.$^{30}_4$ 0,8277, $n_D^{30} = 1,4501$, $[\alpha]_D = +38,84°$. *d-Sabinen*, Kp.$_{30}$ 66°, D.$^{30}_4$ 0,8430, $n_D^{30} = 1,4660$, $[\alpha]_D = +89,07°$. *d-Δ^4-Caren*, Kp.$_{29}$ 64°, D.$^{30}_4$ 0,8441, $n_D^{30} = 1,4717$,

$[\alpha]_D = +82{,}64^0$. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 334—38. Febr. 1935. Bangalore [Indien], Indian Inst. of Science.) OSTERTAG.

K. Sławiński und **W. Zacharewicz**, *Über die Erweiterung des Tetramethylenringes im Pinenglykol.* (Vgl. SŁAWIŃSKI, Roczniki Chem. **3** [1923]. 111.) Die neutralen Oxydationsprodd. des Pinens, das Glykol u. Ketol, sind n. Prodd. der Pinenoxydation, d. h. sie enthalten einen unveränderten Vierring u. eine abgesätt. Doppelbindung. Verss. zur Ringerweiterung nach WALBAUM (BETRAM, WALBAUM, J. prakt. Chem. **49** [1894]. 7) führten zu harzartigen Polymerisationsprodd., neben Cymol u. einer ganz geringen Menge krystallin. Verbb. vom F. 178—180°, 193—194° u. 264—265°. Die weiteren Verss. wurden deshalb mittels HBr vorgenommen, u. zwar in der Kälte in Essigsäurelsg. u. Anwendung von 1 HBr auf 1 Glykol. Die Methode ergab a) flüchtige Prodd., b) ein fl. nichtflüchtiges Prod. u. c) krystallin., mit W.-Dampf nicht flüchtige Verbb. Es gelang schließlich die Isolierung folgender Verbb.: $C_{10}H_{16}O$; $C_{10}H_{18}O_2$, F. 179—180°; $C_{10}H_{18}O_2$, F. 193—194°; $C_{20}H_{36}O_4$, F. 265—266°; $C_{20}H_{32}O_2$. Die Formeln zeigen, daß es sich um Prodd. der Dehydratation bzw. um Derivv. des Trioxyhexahydrocymols handelt. Die möhrenartig riechende *Verb.* $C_{10}H_{16}O$ addiert 2 Moll. Br, reagiert mit Na unter Bldg. eines Alkoholats, gibt kein Oxim oder Semicarbazon; Kp.$_{747}$ 217°; D.$^0_0$ 0,9233; $n_D^{23} = 1{,}47801$. Es kommt ihr demnach die Struktur I zu. — Die *Verb.* $C_{10}H_{18}O_2$ vom F. 179—180° ist ungesätt. u. liefert ein *Diacetat*; sie hat die Formel II. — Die *Verb.* $C_{10}H_{18}O_2$ vom F. 193—194° dürfte mit der von GINZBERG erhaltenen Verb. vom F. 191,5° (Ber. dtsch. chem. Ges. **29** [1896]. 1198) ident. sein; sie liefert ein *Dibenzoat* (F. 141,5—142°), ist also ein gesätt. Glykol; ihre Struktur steht noch nicht fest. — Die *Verb.* $C_{20}H_{36}O_4$ vom F. 265—266° liefert ein Tetrabenzoat; sie wird als *Disubrerol* angesehen. Schließlich ist die *Verb.* $C_{20}H_{32}O_2$ (Hauptprod., gesätt., gibt kein Oxim usw.) als die Anhydroform des Kondensationsprod. eines in der 1. Phase gebildeten ungesätt. Glykols anzusehen. (Roczniki Chem. **14**. 1320—29. 1934. Wilno, Univ.) SCHÖNFELD.



I



II

Hermann Fink und **Wolfgang Hoerburger**, *Beiträge zur Fluorescenz der Porphyrine.* IV. (III. vgl. C. **1934**. II. 1135.) Nach früheren Mitt. (l. c.) ist die p_H-Fluorescenzkurve als eine für jedes Porphyrin streng spezif. Eig. erkannt worden. Die Methodik wurde jetzt so verfeinert, daß auch mit geringen Mengen von Porphyrin die Messung noch durchgeführt werden konnte. Bei *Koproporphyrin I* u. *II*, den beiden physiol. wichtigen Porphyrinen, bleibt die Spezifität der Kurven bei Verringerung der Konz. weitgehend erhalten. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, in physiol. Fällen eine einwandfreie Messung mit 0,1—0,2 mg Substanz pro Kurve durchzuführen. Die Substanz muß allerdings analysenrein vorliegen. Die Zahl der zur Identifizierung notwendigen Kurvenpunkte konnte auf die Hälfte verringert, die Menge der Pufferlsgg. verkleinert werden. Die Modifikation der Methode durch FIKENTSCHER (C. **1934**. II. 3801) wird aus theoret. u. experimentellen Gründen heraus kritisiert. Eine Reihe von Porphyrinpräparaten, die WALDENSTRÖM bei der klin. Unters. einiger Porphyrinfälle in Schweden erhalten hatte, konnte nach der Methode identifiziert werden. (Hoppe-Seyler's Z. phyiol. Chem. **232**. 28—35. 11/3. 1935. Berlin, Univ.) HABERLAND.

Harry Willstaedt, *Über den Farbstoff des Rotkohls.* II. (I. vgl. C. **1933**. I. 3090.) Die Darst. des *Rotkohlfarbstoffs* erfolgte nach dem Verf. von WILLSTÄTTER u. SCHUDEL (C. **1918**. II. 370), das darauf beruht, daß sich die Anthocyane als Pikrate, besser noch als Dichlorpikrate, gut in organ. Lösungsmm. überschütteln lassen. *Dibrompikrinsäure* erwies sich der *Dichlorpikrinsäure* noch als überlegen. Die Zus. der erhaltenen Präparate ist $C_{28}H_{33}O_{16}Cl$, u. stimmt mit derjenigen der von CHMIELEWSKA (C. **1934**. I. 2606) auf andere Weise dargestellten Präparate überein. (Biochem. Z. **276**. 262—64. 22/2. 1935. Uppsala, Medizin.-chem. Inst.) KOBEL.

August Verdino und **Erwin Schadendorff**, *Kondensationen von aromatischen Aminen mit Chlorameisensäurecholesterylester.* (Vgl. C. **1934**. II. 1630.) Vff. kondensierten *Chlorameisensäurecholesterylester* (I) mit Aminen zu den entsprechenden Carbaminsäuren des Cholesterins. Dabei ergab sich, daß die Anwesenheit einer Sulfogruppe die Kondensation erschwert, denn mit Sulfanilsäure u. Aminoanthrachinonsulfonsäure ließen sich keine Carbaminsäuren erhalten. Ähnlich verhielten sich Diaminoanthra-

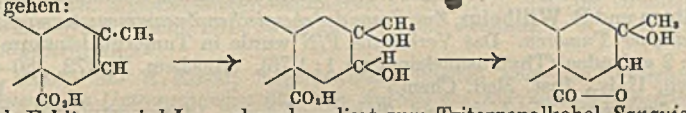
chinon u. 4-Chlor-1-aminoanthrachinon. Verss., I mit Aminosäuren, wie Alanin u. Tyrosin, sowie mit Acetamid u. Benzamid zu kuppeln, schlugen ebenfalls fehl. Sämtliche erhaltenen Carbaminsäuren sind gut u. leicht krystallisierende Körper. Sie sind unl. in W., lösen sich aber in den meisten organ. Lösungsmm. Die einfachen Carbaminsäuren sind im allgemeinen leichter l. als jene mit höher kondensierten Aminen. Die Carbaminsäuren aus p-Nitroanilin, p-Bromanilin, p-Aminobenzoesäureäthylester u. p-Äthoxyanilin schmelzen beim Erhitzen zunächst zu einer dunklen Fl. u. erst bei weiterem Erhitzen zu einer klaren Lsg. Es treten hier, u. zwar anscheinend vorzugsweise bei p-Substitution, beim Schmelzen fl. Krystalle auf.

Versuche. *Phenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{34}H_{51}O_2N$, aus I u. Anilin; aus A. Nadeln, F. 168°. — *o-Tolylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{35}H_{53}O_2N$, analog mit o-Toluidin; aus A. längliche Platten, F. 160°. — *m-Tolylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{35}H_{53}O_2N$, analog; aus A. u. Aceton derbe Nadeln, F. 157°. — *p-Tolylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{35}H_{53}O_2N$, aus I u. p-Toluidin beim Schmelzen; aus A. Nadeln, F. 182°. — *o-Nitrophenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{34}H_{50}O_4N_2$, aus I u. o-Nitroanilin beim Kochen in Aceton; aus Aceton gelbe Nadeln, F. 168°. — *m-Nitrophenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{43}H_{50}O_4N_2$, analog mit m-Nitroanilin; aus Aceton Nadeln, F. 185°. — *p-Nitrophenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{34}H_{50}O_4N_2$, analog mit p-Nitroanilin; aus Aceton Nadeln, die bei 202° zu einer trüben Fl. schmelzen, die bei 208° klar wird. — *o-Bromphenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{34}H_{50}O_2NBr$, aus I in Aceton mit einer Lsg. von o-Bromanilinchlorhydrat in wss. NH_3 u. Aceton beim Kochen (2 Stdn.); aus Bzl.-A. Nadelbüschel, F. 170—171°. — *m-Bromphenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{34}H_{50}O_2NBr$, analog mit m-Bromanilinchlorhydrat; aus A. lange Nadeln, F. 126 bis 127°. — *p-Bromphenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{34}H_{50}O_2NBr$, aus I u. p-Bromanilin in Ä.; aus Aceton Nadeln, die bei 182° zu einer trüben Fl. schmelzen, die bei 186° klar wird. — *o-Carboxyphenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{35}H_{52}O_4N$, aus I u. o-Aminobenzoesäure bei 120°; aus A. Nadelbüschel, F. 208°. — *p-Carboxyäthylesterphenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{37}H_{55}O_4N$, aus I beim Kochen mit p-Aminobenzoesäureäthylester in Aceton (1 Stde.); aus Aceton verfilzte Nadeln, die bei 191° zu einer trüben Lsg. schmelzen, die bei 194° klar wird. — *Benzylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{35}H_{52}O_2N$, aus I u. Benzylamin; aus A. u. Aceton lange, weiße Nadeln, F. 148°. — *p-Methoxyphenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{35}H_{53}O_3N$, aus I u. p-Anisidin in Aceton; aus Chlf.-A. Nadeln in Rosetten, F. 137°. — *o-Äthoxyphenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{36}H_{55}O_3N$, analog mit o-Phenetidin; aus Aceton Rhomboeder, F. 132°. — *p-Äthoxyphenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{36}H_{55}O_3N$, analog mit p-Phenetidin; aus Aceton Nadeln, die bei 140° zu einer trüben Fl. schmelzen, die bei 180° klar wird. — *3,4-Dimethylphenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{36}H_{55}O_2N$, analog mit 1,3,4-Xylidin; aus Bzl.-A. Nadeln, F. 152°. — *p-Oxyphenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{34}H_{51}O_3N$, aus I beim Kochen mit p-Aminophenol in Aceton (1 Stde.); aus Eg. Nadeln, F. 211° unter Bldg. von fl. Krystallen (ab 178° Sintern). — *α-Naphthylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{38}H_{53}O_2N$, aus I u. α-Naphthylamin in Ä.; aus Aceton u. Eg. Nadeln, F. 166° (Zers.). — *β-Naphthylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{38}H_{53}O_2N$, analog; aus Essigester verfilzte Nadeln, F. 205°. — *5-Nitronaphthylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{38}H_{52}O_4N_2$, aus I beim Kochen mit 5-Nitronaphthylamin in Aceton (1 Stde.); aus A. u. Aceton gelbe, etwas grünstichige Nadeln, F. 216—217°. — *β-Anthrachinoncarbaminsäurecholesterylester*, $C_{42}H_{53}O_4N$, aus I beim Kochen mit β-Aminoanthrachinon (24 Stdn.); aus Chlf. goldgelbe Nadelbüschel, die gegen 290° unter Zers. schmelzen. — *N-Diphenylcarbaminsäurecholesterylester*, $C_{40}H_{55}O_2N$, aus I beim Kochen mit Diphenylamin in Aceton (5 Stdn.); aus A. oder Bzl.-A.; zu Drusen vereinigte Nadeln, F. 193°. — *Anilidocarbaminsäurecholesterylester*, $C_{34}H_{52}O_2N_2$, aus I u. Phenylhydrazin in Ä.; aus A. Blättchen, F. 157°. — *Azobenzol-p-carbaminsäurecholesterylester*, $C_{40}H_{55}O_2N_3$, analog mit p-Aminoazobenzol; aus Bzl. orange Blättchen, F. 226°. — *2,3'-Dimethylazobenzol-4'-carbaminsäurecholesterylester*, $C_{42}H_{59}O_2N_3$, analog mit o-Toluolazo-o-toluidin; aus Bzl.-A. orange Nadeln in Büscheln, F. 183° (ab 180° Sintern). — *Phenyl-o-di-[carbaminsäurecholesterylester]*, $C_{69}H_{96}O_4N_2$, aus I u. o-Phenylendiamin in Aceton; aus Eg. kleine Blättchen, F. 205° (Sintern bei 201°). — *Diphenyl-p,p'-di-[carbaminsäurecholesterylester]*, $C_{68}H_{100}O_4N_2$, analog mit Benzidin; aus Nitrobenzol Blättchen, die oberhalb 270° unter Zers. schmelzen. (Mh. Chem. **65**. 141—52. Dez. 1934. Graz, Univ., Medizin.-chem. Inst.) CORTE.

*) Siehe nur S. 3297ff.
**) Vgl. auch S. 3302ff.

Peter P. T. Sah, *Experimentelle Verwirklichung der von Sah vorgeschlagenen Synthese des Vitamins C (l-Ascorbinsäure).* Vf. weist darauf hin, daß die von Reichstein u. Grüssner (C. **1934**. I. 2779) durchgeführte Synthese des *Vitamins C* im Prinzip ident. ist mit einer der vom Vf. früher (C. **1934**. I. 3762) vorgeschlagenen Synthesen. (J. Chin. chem. Soc. **2**. 288—90. Sept. 1934. National Tsing Hua Univ.) Corte.

T. Matsukawa, *Beiträge zur Kenntnis des Sanguisorbigenins.* Über das *Sanguisorbigenin* (I) liegen Unterss. von Fujii u. Shimada (C. **1935**. I. 728 u. früher) u. von Abe u. Kotake (C. **1934**. I. 1982) vor, deren Ergebnisse stark voneinander abweichen. Vf. hat das rohe I wie genannte Autoren isoliert, aber zur Darst. des reinen I dasselbe Verf. benutzt wie zur Darst. der Oleanolsäure aus Swertia japonica (Kuwada u. Vf., C. **1933**. II. 2142). Reines I bildet Schuppen, F. (korr.) 275—276°, u. besitzt wahrscheinlich die Zus. $C_{30}H_{46}O_3$. Mit CH_2N_2 oder $(CH_3)_2SO_4$ der *Methylester*, $C_{31}H_{48}O_3$, F. (korr.) 207—209°. Mit Acetanhydrid allein oder in Ggw. von Pyridin das *Acetylderiv.*, $C_{32}H_{48}O_4$, F. (korr.) 324°. Durch Acetylierung des Esters oder durch Methylierung des Acetylderiv. der *Acetylsanguisorbigeninmethylester*, $C_{33}H_{50}O_4$, F. (korr.) 243—245°. — I enthält eine Doppelbindung, u. zwar anscheinend in β,γ oder γ,δ zum CO_2H, wie Oleanolsäure u. Hederagenin. Denn es bildet leicht ein *Acetylsanguisorbigeninlacton*, $C_{32}H_{48}O_4$, Zers. (korr.) 323°; durch Verseifung desselben *Sanguisorbigeninlacton*, $C_{30}H_{46}O_3$, F. (korr.) 301°. Ferner entsteht durch Oxydation des Acetyl-I mit CrO_3-Überschuß ein β- oder δ-*Oxyacetylsanguisorbigeninlacton*, $C_{32}H_{48}O_5$, Zers. (korr.) 268°; *Acetylderiv.*, $C_{34}H_{50}O_6$, F. (korr.) 287°. Die Bldg. des δ-Oxylactons z. B. könnte wie folgt vor sich gehen:



Durch Erhitzen wird I nur decarboxyliert zum Triterpenalkohol *Sanguisorbigenol*, $C_{29}H_{46}O$, F. (korr.) 206°; *Acetylderiv.*, $C_{31}H_{48}O_2$, F. (korr.) 185—186°. Oleanolsäure liefert dagegen beim Erhitzen einen KW-stoff. — Durch Oxydation des I mit CrO_3 (= 1 O) in Eg. entsteht ein Keton, *Sanguisorbigenon*, $C_{30}H_{44}O_3$, F. (korr.) 159°, wieder fest, dann F. (korr.) 229°; *Oxim*, $C_{30}H_{45}O_3N$, Zers. (korr.) 281°. Durch gleiche Oxydation des I-Methylesters: *Sanguisorbigenonmethylester*, $C_{31}H_{46}O_3$, F. (korr.) 216°; *Oxim*, $C_{31}H_{47}O_3N$, Zers. (korr.) 243°. I enthält folglich eine sekundäre Alkoholfunktion. — I nimmt in Ggw. von Pt keinen H auf u. gleicht darin der Ursol- u. Oleanolsäure. Durch Einw. von Br auf I bildet sich kein Bromlacton; es wird HBr abgespalten. (J. pharmac. Soc. Japan **54**. 245—48. Dez. 1934. Lab. d. Kurashiki-Chuobyoins. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Lindenbaum.

T. Kariyone und **K. Kashiwagi**, *Über die Bestandteile des Tausendgüldenkrauts.* Hérissey u. Bourdier (J. Pharmac. Chim. [6] **28** [1908]. 252) haben aus Tausendgüldenkraut (Erythraea centaurium Pers.) ein *Erytaurin* genanntes Glykosid isoliert. Vff. haben festgestellt, daß das Aglykon desselben mit dem von Kariyone u. Matsushima (C. **1927**. I. 2660) aus einem Glykosid von Swertia japonica Makino erhaltenen *Erythrocentaurin* ident. ist. Ferner wurde *Oleanolsäure* isoliert (vgl. dazu Kuwada u. Matsukawa, C. **1933**. II. 2142). — *Erytaurin.* Aus dem Kraut wie l. c. Rohprod. in Chlf.-A. (1 : 1 Vol.) h. gel., Filtrat mit gleichem Vol. Ä. versetzt u. 2 Monate stehen gelassen. Krystalline Körnchen, F. 205—207°. — *Erythrocentaurin.* Rohes voriges mit absol. Ä. extrahiert, in W. gel., Emulsin u. Tropfen Toluol zugesetzt, bei 38—40° stehen gelassen, nach 3 Tagen ausgeäthert. Aus W. Nadeln, F. 141°. — *Oleanolsäure*, $C_{30}H_{48}O_3$. In W. unl. Teil des alkoh. Krautextraktes in Ä. gel., mit 5%ig. KOH geschüttelt, gebildeten Nd. mit verd. HCl u. Ä. zers. Aus absol. A. Nadeln, F. (korr.) 315°, $[\alpha]_D^{20}$ = +72,5° in Chlf. *Diacetylderiv.*, $C_{34}H_{52}O_5$, aus Acetanhydrid Krystalle, F. (korr.) 322 bis 326°. In Ä. mit CH_2N_2 der *Methylester*, $C_{31}H_{50}O_3$, aus Ä.-CH_3OH Krystalle, F. (korr.) 202°, $[\alpha]_D^{20}$ = +72,7° in Chlf. (J. pharmac. Soc. Japan **54**. 233—35. Dez. 1934. Tokio, Hygien. Lab. d. Innenminist. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) Lindenbaum.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_1. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Henry Dale, *Chemische Ideen in Medizin und Biologie.* Vortrag anläßlich der Eröffnung des Eli Lilly-Forschungs-Laboratoriums; allgemeine Betrachtungen über Chemie der Hormone u. Vitamine. (Science, New York [N. S.] **80**. 343—49. 19/10. 1934.) Krebs.

A. Lacassagne, *Das Quantenproblem in der Radiobiologie.* (*Biologischer Gesichtspunkt.*) (Arch. Inst. Radium Univ. Paris Fondat. Curie **3**. 215—34. Dez. 1934.) Lesz.

F. Holweck, *Das Quantenproblem in der Radiobiologie.* (*Physikalischer Gesichtspunkt.*) (Vgl. vorst. Ref.). (Arch. Inst. Radium Univ. Paris Fondat. Curie **3**. 235—54. Dez. 1934.) Leszynski.

J. B. Bateman, *Mitogenetische Strahlung.* Zusammenfassende krit. Betrachtung der einschlägigen Arbeiten mit ausführlichem Literaturverzeichnis. Vf. folgert, daß alles, was für die Existenz der mitogenet. Strahlung geschrieben ist, mit größter Skepsis betrachtet werden muß. Die Existenz eines mitogenet. Effektes ist weder endgültig bewiesen noch endgültig widerlegt; aber wenn man einen mitogenet. Effekt annehmen will, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß er irgend etwas mit Ultraviolettstrahlung zu tun hat. (Biol. Rev. Cambridge philos. Soc. **10**. 42—71. Jan. 1935. Cambridge, Physiological Laboratory.) Westphal.

Harald G. O. Holck, *Untersuchungen über den Einfluß von Calcium-, Strontium- und Bariumchlorid auf die Oxydationsvorgänge in verschiedenen Geweben.* $CaCl_2$, $BaCl_2$ u. $SrCl_2$ hemmen in Konzz. 1—10 Millimol. den O_2-Verbrauch tier. Gewebe. (Skand. Arch. Physiol. **70**. 273—94. Nov. 1934. Beirut u. Lund, Pharmak. Inst.) Krebs.

Johannes P. M. Vogelaar und **Eleanor Erlichman**, *Einige Bemerkungen über das Wachstum menschlicher Fibroblasten in kupferhaltigem Medium.* 0,01 mg Cu pro ccm wirkt giftig auf Kulturen; 0,0075 mg Cu pro ccm ist für das Wachstum günstig. (Amer. J. Cancer **22**. 66—75. Sept. 1934. New York, Krebsinst., Columbia Univ.) Krebs.

K. Stern und **R. Willheim**, *Zur Frage der chemischen Zusammensetzung der Nucleinsäuren maligner Tumoren.* Das Verhältnis P/N wurde in Tumornucleinsäure zwischen 1 : 1 u. 1 : 2 gefunden (Thymusnucleinsäure 1 : 1,76). (Biochem. Z. **272**. 180—88. 16/8. 1934. Wien, Univ., Inst. Med. Chem.) Krebs.

E. C. Amoroso, *Colchicin und Tumorwachstum.* 12 tumortragende Mäuse erhielten durch subcutane Injektion zwei Wochen lang jeden 2. Tag kleine Dosen Colchicin. Im Vergleich mit 12 Kontrolltieren zeigten die Tumoren der behandelten Mäuse am Ende der ersten Woche viel geringeres Wachstum; am Ende der 2. Woche war bei $^2/_3$ der behandelten Tiere makroskop. kein Tumorgewebe zu sehen, u. bei dem restlichen Drittel konnten nur winzige Knötchen entdeckt werden. 8 Wochen später gingen diese Knötchen vollständig zurück, u. es konnte kein Tumorgewebe mehr festgestellt werden; die Kontrollen zeigten n. Wachstum der Tumoren. In anderen Vers.-Reihen war bei 100% der Tiere nach 2 Wochen kein Tumorgewebe mehr zu erkennen. In einem anderen Falle wurde ein 11 Jahre alter Hund, der einen ulcerösen walnußgroßen Tumor (Epitheliom) an der linken Seite der Mundschleimhaut besaß, mit Colchicin behandelt. Nach 40 Tagen war an Stelle des ursprünglichen Gewächses nur noch eine kleine Narbe vorhanden. (Nature, London **135**. 266—67. 16/2. 1935. London Royal Veterinary College.) Westphal.

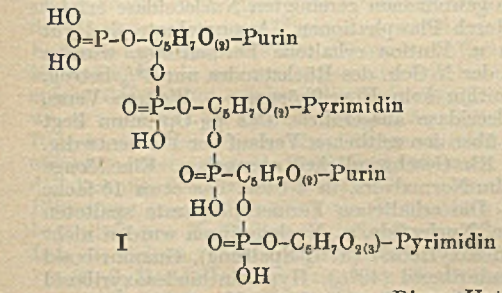
Millard C. Marsh, *Therapie der Spontantumoren der Maus; Mißerfolg anorganischer Verbb.* 52 anorgan. Salze erwiesen sich wirkungslos. (Amer. J. Cancer **22**. 572—77. Nov. 1934.) Krebs.

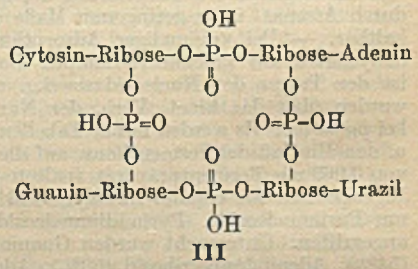
E₂. Enzymologie. Gärung.

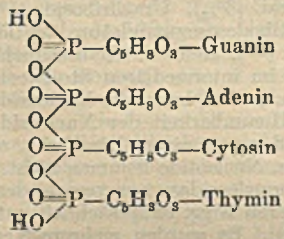
W. Klein und **S. J. Thannhauser**, *Experimentelle Studien über den Nucleinstoffwechsel.* 35. *Die Pyrimidinnucleotide aus Thymusnucleinsäure.* (34. vgl. C. **1934**. II. 786.) Bei der fermentativen Hydrolyse von Thymusnucleinsäure konnten aus dem Gemisch der entstandenen Mononucleotide zunächst die Purinnucleotide Ribodesose-Guanylsäure im alkoholunl. Anteil, u. ferner Ribodesose-Adenylsäure aus der alkoh. Lsg. als schwerstlöslicher Teil isoliert werden (vgl. 34. Mitt. l. c. u. früher). Weitere Mengen krystallisierter Brucinsalze konnten aus der Mutterlauge des Adenylsäurebrucinsalzes erhalten werden. Die erhaltenen 3 Hauptfraktionen *A*, *B* u. *C* enthielten neben weiteren Mengen Ribodesose-Adenylsäure einen Anteil, der ein leicht l. Ba-Salz lieferte. Hieraus ließ sich bei der *A*-Fraktion Thymosinphosphorsäure, u. aus der *B*-Fraktion Ribodesose-Cytidylsäure isolieren, während in *C* ein Gemisch beider enthalten war. Die Pyrimidinnucleotide unterscheiden sich von den Purinnucleotiden durch leichte Löslichkeit der Ba-Salze, hohe Säurebeständigkeit u. entgegengesetzte opt. Aktivität. Pyrimidinnucleosid-Diphosphorsäureester konnten in den Fermenthydrolysaten nicht aufgefunden werden. Auch Ribodesose-Inosinphosphorsäure war nicht vorhanden. Damit sind die Ergebnisse der Fermentverss. der früheren Arbeiten durch präparative Bearbeitung bestätigt. Beim Nucleinsäureabbau mit Fermenten

erfolgt die Desaminierung des Adeninkernes im Verband des Nucleosides, nicht als Nucleotid. Das bei der Depolymerisierung anwesende Arsenat hat offenbar auf die Wrkg. der Desaminase keinen hemmenden Einfluß. Während Muskeladenylsäure gegenüber Desaminasewrkg. nicht stabil ist, verhält sich Ribodesose-Adenylsäure ebenso resistent wie Hefeadenylsäure. In letzteren beiden Substanzen wird daher für die Phosphorsäure 3-Stellung, bei Muskeladenylsäure aber 5-Stellung angenommen. — Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist es nunmehr gelungen, die Thymusnucleinsäure in die 4 zu erwartenden Nucleotide zu zerlegen. Das Hydrolysat wird über die Bleisalze gereinigt u. durch Eingießen der konz. wss. Lsg. in absol. A. zerlegt. Der Nd. enthält *Ribodesose-Guanylsäure* u. unverändertes Ausgangsmaterial. Die Ribodesose-Guanylsäure wird als Brucinsalz abgetrennt u. isoliert, u. daraus als krystallisiertes Erdalkalisalz erhalten. Die in der alkoh. Lsg. enthaltenen 3 übrigen Nucleotide werden gleichfalls über die Brucinsalze gereinigt. Aus den ersten Krystallisaten läßt sich dann *Ribodesose-Adenylsäure* durch Umwandlung in das Calciumsalz rein abtrennen. Nach Einengen u. längerem Stehen werden die Brucinsalze der Pyrimidinnucleotide erhalten. Die Säuren werden nach Reinigung über die Bariumsalze in Freiheit gesetzt u. durch Zusatz von A. getrennt. *Ribodesose-Cytidylsäure*, $C_9H_{14}O_7N_3P$, fällt aus 50—80%ig. A. krystallisiert aus, u. die in der Lsg. verbleibende *Thymosinphosphorsäure* wird als krystallisiertes *Bariumsalz*, $C_{10}H_{13}O_8N_2PBa$ isoliert. Einzelheiten über die enzymat. Dephosphorylierung der Thymosinphosphorsäure u. Ribodesose-Adenylsäure u. die Gewinnung der Spaltprodd. *Thymosin*, $C_{10}H_{14}N_2O_5$ bzw. *Cytosindesoxyribosid*pikrat, $C_{15}H_{16}N_6O_{11}$ vgl. im Original. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **231**. 96—103. 8/2. 1935. Freiburg i. Br., Univ., Med. Klin. u. Privatlaboratorium.) HEYNS.

W. Klein und **A. Rossi**, *Experimentelle Studien über den Nucleinstoffwechsel.* 36. *Fermentative Untersuchungen über den Aufbau des Polynucleotidmoleküls.* (35. vgl. vorst. Ref.) Die bei der Hydrolyse von Thymusnucleinsäure erhaltenen Purin- u. Pyrimidinnucleotide sind nach ihrer Zus. Desoxypentosid-Monophosphorsäureester. Es besteht damit eine weitgehende Ähnlichkeit zu den Ribosenucleotiden. Die Art der Bindung der Mononucleotide zum Polynucleotidkomplex ist noch nicht geklärt. Während Hefenucleinsäure mit verd. NaOH bei Zimmertemp. zerlegt wird, bleibt Thymusnucleinsäure unter den gleichen Bedingungen unverändert. Auch im enzymat. Verh. u. in der Arsenathemmbarkeit bestehen Abweichungen bei beiden Substanzen.







Diese Unterschiede weisen auf verschiedenartige Verknüpfung der Nucleotide zum Gesamtkomplex hin. Für die mögliche Art des Aufbaues der Nucleotide werden die Formeln I, II u. III diskutiert. Die Isolierung von Diphosphorsäureestern der Pyrimidinnucleoside bei Säurehydrolyse gilt als Stütze für die Esterformel I (LEVENE u. JACOBS, J. biol. Chemistry **12** [1912]. 411; THANNHAUSER u. OTTENSTEIN, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **114** [1921]. 48). Hiergegen wird angeführt, daß bei enzymat. Hydrolyse von Thymusnucleinsäure durch Thymonucleinase der Darmschleimhaut bei Ausschaltung der weiter abbauenden Phosphatasewrkg. durch Arsenathemmung nur Monophosphorsäureester erhalten werden konnten. Ferner müßte dann die Thymonucleinase als eine Phosphatase angesehen werden, u. diese dabei eine allen bisherigen Erfahrungen entgegenstehende ungewöhnliche

Stellungsspezifität aufweisen. Dies ist aber nicht der Fall, denn es kann gezeigt werden, daß Muskel- u. Hefeadenylsäure gleich schnelle enzymat. Spaltung erfahren, obwohl die Phosphorsäure dabei einmal in 5- u. im anderen Fall in 3-Stellung steht. Gegen II sprechen verschiedene Titrationskurven, denen aber keine ausschlaggebende Bedeutung beigelegt wird. Die Formel III ist aus Verss. japan. Autoren über das Verh. der Hefenucleinsäure gegenüber Mono-, Di- u. Pyrophosphoresterase abgeleitet worden, aus denen geschlossen wurde, daß in der Hefenucleinsäure kein Phosphorsäurerest mit 2 freien OH-Gruppen vorhanden sei, da Monoesterase allein einen Abbau nicht bewirken konnte. Die Angaben von KURATA, UZAWA u. TAKAHASHI (vgl. z. B. C. **1932**. II. 2472) konnten jedoch nicht bestätigt werden. Außerdem lassen sich die enzymat. Verhältnisse an Phenylestern offenbar nicht ohne weiteres auf Nucleinsäuren übertragen, zumal die wichtige Arsenathemmung hierbei gering u. unspezif. ist. Die Ringstruktur III von TAKAHASHI wird daher als experimentell unbegründet abgelehnt. Einzelheiten über Verss. zur Isolierung der Phosphormonoesterase nach TAKAHASHI u. die Einw. auf Mono- bzw. Diphenylphosphat, ferner über Verss. mit dem Gift von „*Habu*" (Schlangengift), u. über die Spezifität der Darmphosphatase vgl. im Original. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **231**. 104—14. 8/2. 1935. Freiburg i. Br., Univ., Med. Klinik.) HEYNS.

Willibald Klein, *Experimentelle Studien über den Nucleinstoffwechsel.* 37. *Über Nucleosidase.* (36. vgl. vorst. Ref.) Die Nucleosidase, die beim fermentativen Nucleinsäureabbau die Bindung zwischen Purin bzw. Pyrimidin u. Kohlehydratkomponente löst, wurde unter Verwendung reiner krystallisierter Desoxyriboside näher untersucht. Zunächst wurde eine Mikromethode ausgearbeitet, um die enzymat. Spaltung der Desoxyriboside u. auch der Riboside quantitativ verfolgen zu können. Die Fermentansätze werden mit Bleinitrat von Eiweiß befreit; man zentrifugiert, entfernt den Bleiüberschuß mit Sodalsg., oxydiert mit Hypojodit ($^1/_{50}$-n. J_2 + $^1/_{10}$-n. NaOH) u. titriert mit Thiosulfat. Für die Darst. der Fermentpräparate wurden durch Trocknung gefrorener Organe hochakt. konstante Ausgangsmaterialien erhalten. Mit Lsgg. von sekundärem Natriumarsenat wurden daraus die wirksamsten Nucleosidaseextrakte erhalten. Milz, Lunge, Leber u. Herz waren von der großen Reihe der untersuchten Organe am reichsten an Nucleosidase. Hochakt. Fermentlsgg. wurden durch Adsorption an Tonerde u. Elution mit neutralen Phosphat- u. Arsenatlsgg. erhalten. Tabellen über die Wrkg. der verschiedenen Elutionsmittel, sowie die p_H-Abhängigkeit der Elution vgl. im Original. Die Aktivierung der so gewonnenen gereinigten Nucleosidase erfolgt durch Arsenat- u. in geringerem Maße durch Phosphationen. Arsenateluate sind gut haltbar. — Bei zweimaliger Adsorption u. Elution erhaltene Fermentlsgg. wurden dialysiert u. zur Trockne verdampft. Da der N-Geh. des Rückstandes nur 4% betrug, ist der Träger der Nucleosidasewrkg. mithin kein Eiweißkörper. — Weitere Verss. wurden über das kinet. Verh. der Nucleosidase ausgeführt. Das p_H-Optimum liegt bei p_H = 6,5. Es werden ferner Tabellen über den zeitlichen Verlauf der Fermentwrkg. u. den Einfluß der Fermentkonz. auf die Rk.-Geschwindigkeit angegeben. Eine Menge von 0,063 mg Fermentpräparat spaltete im Normalvers. in 1 Stde. das etwa 15-fache Eigengewicht an Guanin-Desoxyribosid. Die erhaltenen Fermentpräparate spalteten nur Purinnucleoside. Pyrimidinnucleoside, Nucleotide, u. Nucleinsäuren wurden nicht angegriffen. Untersucht wurden Guanindesoxyribosid (51% Spaltung), Guaninribosid (54%), Adenindesoxyribosid (50%), Adeninribosid (49%), Hypoxanthindesoxyribosid (47%), Hypoxanthinribosid (49%), Uracildesoxyribosid (3%), Uracilribosid (5%), Thymindesoxyribosid (—), Cytosindesoxyribosid (—), Ribodesoseguanylsäure, -cytidylsäure u. -adenylsäure (—), Hefe- u. Muskeladenylsäure (—), Hefe- u. Thymusnucleinsäure (—). Beim fermentativen Abbau der Nucleotide im intermediären Stoffwechsel muß mithin also zunächst die Phosphorsäure abgespalten werden, bevor die Nucleosidase angreifen kann. — Weitere Verss. wurden über die Hemmbarkeit der Nucleosidase angestellt. Guanin u. Hypoxanthin hemmen stark, Adenin weniger. Die Wrkg. von Desoxyribose ist dagegen gering. Pyrimidinnucleoside u. Nucleotide hemmen nicht. — Ribosid- u. Desoxyribosidnucleosidase, ferner die Purinnucleosidase aus verschiedenen Organen sind ident. — Neben der Purinnucleosidase, deren Eigg. hauptsächlich untersucht wurden, gibt es noch eine Pyrimidinnucleosidase. Es wurden mehrere Verss. angestellt, die sich auf eine Unterscheidung der beiden Fermente beziehen. Als Substrat für die Pyrimidinnucleosidase wurde Uracilribosid verwendet. Besonders stark vertreten ist dies Ferment in der Niere, weniger in der Milz u. im roten Knochenmark. Die Uridinspaltung wird durch Arsenatzusatz beschleunigt; hier ist jedoch das Phosphat-

ion ein stärkerer Aktivator. Durch Adsorption an Tonerde u. Elution mit Phosphat werden wirksame Präparate erhalten. Besonders wertvoll für den Beweis der Existenz der Pyrimidinnucleosidase ist der Hemmungsvers. mit Guanin. 1 mg Guanin setzt die Spaltung eines Purinnucleosids auf etwa die Hälfte herab. Mit Uridin als Substrat bleibt dagegen die Spaltung fast unvermindert stark. Die Spaltungsgeschwindigkeit der Pyrimidinriboside ist geringer als die eines entsprechenden Purinkörpers. Sehr viel schwerer angreifbar sind die Desoxyriboside. Es wird die Möglichkeit einer verschiedenartigen Verknüpfung von Kohlehydrat- u. Pyrimidinkomponente in Ribosiden u. Desoxyribosiden erörtert. Nähere Einzelheiten über die Gewinnung u. Trennung der Fermente vgl. im Original. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **231**. 125—48. 8/2. 1935. Freiburg, Univ., Med. Klinik.) HEYNS.

H. Kleinmann, *Experimentaluntersuchung über die Eigenschaften der Uricase.* Es wurde gezeigt, daß tier. Uricase (aus Schweineleber) imstande ist, den Harnsäuregeh. des menschlichen Blutes herabzusetzen, u. zwar sowohl in Ggw., als auch in Abwesenheit von Luft. Das Oxydoreduktionssystem des menschlichen Blutes beeinflußt unter physiol. Bedingungen die Fermenttätigkeit nicht. Im Hinblick auf eine therapeut. Verwendung des Enzyms wurde versucht, eine Konz. reiner verd. Enzymlsgg. zu erreichen. Bei verschiedenen p_H-Werten u. unter vorsichtigsten Bedingungen wurden immer Ndd. erhalten, die ebenso wie die Restlsgg. inakt. waren. Auch direkte Fällungen der enzymhaltigen Leberextrakte (extrahiert mit 5%ig. NaCl-Lsg.) waren zunächst erfolglos. Jedoch gelang es schließlich, das fermentativ wirksame Eiweiß vom inakt. zu trennen, wobei die Reinheit allerdings nur auf das 3—4-fache stieg. Die Einzelheiten der Arbeitsweise sollen später beschrieben werden. (Bull. Soc. Chim. biol. **16**. 1252—65. Sept./Okt. 1934. Paris, Univ., Inst. f. klin. Biol.) WEIDENHAGEN.

E_5. Tierchemie und -physiologie.

* **L. Ruzicka**, *Die künstliche Herstellung des männlichen Sexualhormons.* Übersicht über ältere Arbeiten anderer Autoren über das männliche Sexualhormon u. das Follikelhormon. Über die Darst. des von BUTENANDT u. TSCHERNING isolierten männlichen Hormons (Androsterons) vgl. C. **1934**. II. 2695 u. 2696. In Ergänzung hierzu wird mitgeteilt, daß inzwischen auch die „synthet." Herst. des von BUTENANDT, TSCHERNING u. DANNENBAUM dargestellten Androstanons (F. 122°) aus natürlichem Androsteron durch Oxydation von Cholestan mit Chromsäure gelungen ist. Mit dem synthet. Androsteron wurde nach einer von FUSSGÄNGER angegebenen Methodik durch Bestreichen des Kammes mit einer 1‰ig. Lsg. in Öl im Verlauf einer Woche ein Anwachsen des Kammes eines Kapauns von 400 qmm auf fast 2700 qmm festgestellt. Mit der gleichen Methodik wurde an frisch geschlüpften Kücken durch Bepinselung der Stelle, wo später der Kamm wächst, die Entstehung eines relativ so großen Kammes erzielt, wie er sonst nur bei Hähnen jenseits der Pubertätsgrenze zu sehen ist. Bei kastrierten Rattenmännchen wurde eine völlige cytolog. Regeneration in den Samenbläschen erreicht, indem sowohl Epithelvergrößerung, als auch Bldg. von Sekret innerhalb der Lumina der Drüsen eintrat (Test nach LOEWE-VOSS). Das Hochzeitskleid der Bitterlinge (nach WUNDER) wurde ebenfalls hervorgerufen. (Physiolog. Verss. mitbearbeitet von **E. Tschopp**.) (Naturwiss. **23**. 44—49. 18/1. 1935. Zürich, Org.-chem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochschule.) WESTPHAL.

E. C. Dodds, *Östrus erzeugende Hormone.* Übersichtsreferat über Chemie, therapeut. Anwendung der Östrushormone (Arbeiten KAUFMANNs); synthet. Brunststoffe. (Brit. med. J. **1934**. II. 1187—89. 29/12. Middlesex Hospital, Cortauld Institute of Biochemistry.) WESTPHAL.

J. M. Robson, *Die Wirkung des Östrins auf die Milchdrüsensekretion.* In Übereinstimmung mit den früher von PARKES u. BELLERBY mit unreinen Östrinpräparaten erhaltenen Ergebnissen wurde mit krystallisiertem Follikelhormon eine Hemmung der Milchdrüsensekretion bei säugenden Mäusen hervorgerufen. N. u. ovarektomierte säugende Mäuse erhielten vom Tage der Geburt der Jungen an 3 Wochen lang Östrin in öliger Lsg.; aus der Gewichtskurve der Jungen wird der Einfluß auf die Milchsekretion festgestellt. Mit einer Dosis von 2-mal täglich 0,00025 mg wird schon ein merkbarer Effekt auf das Wachstum der Jungen erhalten. Die hemmende Wrkg. steigt mit höheren Östringaben. Bei Unterbrechung der Östrininjektionen am 10. Tag folgt wieder volle Sekretion der Milchdrüse, u. schneller Anstieg im Gewicht der Jungen. Verhornung der Vagina wird bei ovarektomierten säugenden Mäusen schon mit Östrindosen erhalten, die keinen oder geringen Effekt

auf den Vaginalabstrich bei säugenden Mäusen mit intakten Ovarien haben. (Quart. J. exp. Physiol. **24**. 337—44. Febr. 1935. Edinburgh, Univ., Institute of Animal Genetics.) WESTPHAL.

C. E. Lane, *Einige Einflüsse des Östrins auf den Komplex Hypophyse-Gonade bei der jugendlichen weiblichen Ratte.* 22 Tage alten weiblichen Ratten wurden 5—39 Tage lang täglich 6,25 Ratteneinheiten Östrin injiziert u. der Follikelgeh. der Ovarien untersucht. Die Hypophysen dieser behandelten Tiere wurden dann anderen 22 Tage alten Ratten implantiert u. die Ovarien des Wirtstieres ebenso untersucht. Es ergab sich, daß die Injektion von Östrin zuerst die Hypophyse anregt, gonadotropes Hormon in einer über dem n. Wert liegenden Menge auszuschütten; dann tritt eine Hemmung der Ausschüttung dieses Hormones ein u. wenige Tage später scheint es sich überhaupt nicht mehr zu bilden. Östrin bewirkt weiter eine starke Erhöhung der Bldg. u. Sekretion des luteinisierenden Hormons der Hypophyse oder eines begleitenden Stoffes, der in gleicher Weise auf das Ovarium wirkt. (Amer. J. Physiol. **110**. 681—85. 1/1. 1935. Wisconsin, Univ., Departm. of Zoology.) WESTPHAL.

C. Clauberg und **W. Breipohl**, *Follikel- und Luteohormon in ihrer Rückwirkung auf den Hypophysenvorderlappen.* In ähnlicher Weise wie HOHLWEG durch Verabreichung hoher Dosen Follikelhormon an n. juvenile Ratten das Zellbild des Hypophysenvorderlappens charakterist. verändern konnte, haben Vff. die Wrkg. des Follikelhormons auf den Hypophysenvorderlappen kastrierter geschlechtsreifer weiblicher Ratten studiert. Nach Behandlung mit 620 M.E. Progynon kehrt die durch die „Kastrationszellen" ausgezeichnete Hypophyse des kastrierten Tieres zum n. Zellbild zurück; Zuführung von 2400 M.E. bewirkt eine über das n. Maß hinausgehende Veränderung der Zellen (Abbildungen). An gleichartigen, seit mindestens $2^1/_2$ Monaten kastrierten Versuchstieren wurde die Einw. des Corpus luteum-Hormons auf die Kastratenhypophyse untersucht. Mit $7^1/_2$ K.E. „Proluton" (SCHERING), das prakt. frei von Follikelhormon war, in 35 Tagen appliziert, entstand aus dem Kastratenhypophysenvorderlappen ein in seiner Zus. n. Über den biolog. Effekt der hohen Hormondosen zeigten Verss. an n., weiblichen geschlechtsreifen Mäusen, daß die hormonale Aktivität des Hypophysenvorderlappens (HVL.) herabgesetzt ist, solange dieser kontinuierlich unter der Wrkg. hoher Dosen Follikelhormon gehalten wird. Die Folge ist Sterilität durch Einstellung der Funktion der Ovarien. Wird die Zuführung hoher Dosen Follikelhormon unterbrochen, so tritt durch die Erholung von der „hemmenden" Wrkg. eine akut gesteigerte Aktivität des HVL. auf („Entlösungseffekt"). (Klin. Wschr. **14**. 119—21. 26/1. 1935. Königsberg i. Pr., Univ.-Frauenklinik.) WESTPHAL.

A. Schittenhelm und **B. Eisler**, *Zur Frage der Übertragung des thyreotropen Hormons durch die Placenta und die Milch.* Schwangere oder säugende Meerschweinchenweibchen erhielten bis zur Geburt der Jungen bzw. vom 7. oder 11. Tage nach dem Wurf ab täglich 10 Einheiten thyreotropen Hormons subcutan. Das histolog. Bild der Schilddrüse der jungen Tiere zeigte am 14. Tag keinerlei Abweichung von dem der Vergleichstiere; daraus wird geschlossen, daß das thyreotrope Hormon weder durch den Placentarkreislauf noch durch die Milch der Mutter übertragen werden kann. Ferner wurde in Übereinstimmung mit Befunden von SCHOELLER u. JUNKMANN festgestellt, daß das aus der Hypophyse gewonnene thyreotrope Hormon bei einem Reinheitsgrad von 100 Einheiten in 5 mg nicht ultrafiltrabel ist. (Z. ges. exp. Med. **95**. 124—25. 14/1. 1935. Kiel, Medizin. Univ.-Klinik.) WESTPHAL.

O. Cope und **H. P. Marks**, *Weitere Untersuchungen über die Beziehung der Hypophyse auf die Wirkung des Insulins und Adrenalins.* An Kaninchen wurde nach Entfernung der Hypophysen n. Ausschüttung von Adrenalin nach Insulinhypoglykämie beobachtet, jedoch erhöht dies Adrenalin den Blutzucker nicht wieder auf seinen n. Wert, obwohl noch reichliche Reserven an Leberglykogen vorhanden sind. Das Ansprechen der Tiere auf Adrenalininjektion im Sinne einer Hyperglykämie ist ebenfalls vermindert. Durch Injektion eines geeigneten Hypophysenvorderlappenextraktes tritt eine Widerstandsfähigkeit gegen Insulin u. eine erhöhte Rk. auf Adrenalin ein. Es wird angenommen, daß im Hypophysenvorderlappen ein Prinzip vorhanden ist, welches die Glykogenvorräte der Leber, u. vielleicht auch die der Muskeln, für die mobilisierende Wrkg. des Adrenalins aufnahmefähig macht. Durch Schilddrüsenverabreichung werden die durch die Hypophysenexstirpation auftretenden Veränderungen nicht behoben; auch die Wrkgg. der Vorderlappenextraktinjektionen lassen sich durch Entfernung der Schilddrüsen nicht beeinflussen; ein Zusammenhang

mit der Thyreoidea besteht also nicht. (J. Physiology **83**. 157—76. 31/12. 1934. London, National Institute for Medical Research.) WESTPHAL.

Curt P. Richter, *Experimenteller Diabetes insipidus: seine Beziehung zum Vorder- und Hinterlappen der Hypophyse.* Von 66 Ratten im Alter von 34—227 Tagen wurden 34 total hypophysektomiert; bei 32 Tieren wurden die Hypophysen nur partiell entfernt. Die totale Exstirpation bewirkte bei 28 Tieren einen vorübergehenden Diabetes insipidus, niemals aber einen dauernden. Bei 26 der partiell hypophysektomierten Ratten trat ein permanenter Diabetes insipidus auf. Bei 6 Tieren, bei denen Teile des Vorderlappens, wahrscheinlich noch in Verb. mit dem Stiel, stehen geblieben waren, zeigte sich kein Diabetes. Der Grad des permanenten Diabetes insipidus scheint davon abzuhängen, ob ein Teil des Vorderlappens stehen geblieben ist u. ob dieser noch in Verb. mit dem Stiel der Hypophyse steht. Diese Ergebnisse bestätigen die 1918 aus klin. Beobachtungen gezogenen Schlußfolgerungen von HANN. (Amer. J. Physiol. **110**. 439—47. Dez. 1934. Baltimore, Md., Psychobiological Laboratory, HENRY PHIPPS Psychiatric Clinic, JOHNS HOPKINS Hospital.) WESTPHAL.

Erwin E. Nelson, *Die diuretische Wirkung von Hypophysenhinterlappenextrakt am anästhesierten Tier.* Kaninchen (4 kg oder mehr) wurden mit Urethanmorphin anästhesiert u. durch schnelle intravenöse Zufuhr von isoton. Rohrzuckerlsg. oder nach Phlorrhizingabe durch Dextroselsg. diuret. gemacht. Durch intravenöse Verabreichung von kleinen Mengen Hinterlappenextrakt wurde eine deutliche aber vorübergehende Diurese hervorgerufen. Diese ist bedingt durch Anwachsen der Glomerulusfiltration. Gleichzeitig nimmt der relative u. absol. Chloridgeh. zu. (J. Pharmacol. exp. Therapeutics **52**. 184—95. Okt. 1934. Ann Arbor, Michigan, Pharmacology Laboratory, Univ. of Michigan Medical School.) WESTPHAL.

Tage Bjering, *Der Einfluß des Hypophysenhinterlappenhormons auf die Harnstoffclearance.* Nach Injektion von Pituin „MCO" sinkt beim Nierengesunden u. auch beim Nephritiker die Kreatinausscheidung u. das Harnstoffverhältnis nach VAN SLYKE ab u. zwar das letztere relativ stärker als die erstere; der Quotient Harnstoffverhältnis: Filtration sinkt erheblich. Es ist anzunehmen, daß Pituin die Filtration des Harnstoffes senkt u. die Rückresorption in den Tubuli steigert. Da diese Steigerung der Rückresorption unabhängig vom Konzentrationsindex des Kreatinins ist, so dürfte in den Tubuli nicht eine passive Rückdiffusion des Harnstoffes, sondern eine — durch Pituin beeinflußbare — akt. Rückresorption stattfinden. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **176**. 255—61. 30/8. 1934. Kopenhagen, Kommunehosp., Abt. VII.) WADEHN.

Sigismund Thaddea, *Nebennierenrinde und Kohlenhydratstoffwechsel. Experimentelle Untersuchungen über die funktionelle Bedeutung der Nebennierenrinde zum Gesamtkohlenhydratstoffwechsel.* Bei n. Meerschweinchen bewirkte die Zufuhr von Nebennierenrindenhormon (Pancortex HENNING, Berlin) eine deutliche Steigerung des Blutzuckergeh. sowie der Leber- u. Muskelglykogenwerte. Die durch Nebennierenexstirpation bei Meerschweinchen, Kaninchen u. Katzen eintretenden Ausfallserscheinungen (Blutmilchsäureanstieg, Blutzuckersturz, Schwund des Muskel- u. Leberglykogens), die ausnahmslos zum Tode führten, wurden durch Zuführung des Wirkstoffes beseitigt. Das Schilddrüsensekret verstärkt die Erscheinungen des Nebennierenausfalles (antagonist. Wrkg.), infolgedessen überstehen schilddrüsenlose Tiere die Entfernung der Nebenniere länger als Normaltiere. An der Gegenregulation gegen die Insulinwrkg. ist offenbar die Nebennierenrinde in gleicher Weise beteiligt wie das Mark. Bei pankreasdiabet. Katzen fällt durch die Entfernung beider Nebennieren die Hyperglykämie wesentlich schwächer aus als bei den Kontrollen. Gegenüber den Katzen, denen nur das Pankreas entfernt wurde, weisen pankreasdiabet. Tiere ohne Nebennieren niedrigere Leber- u. Muskelglykogenwerte auf; die Störungen werden durch Zufuhr von Nebennierenrindenhormon weitgehend beseitigt. Die nach Adrenalininjektionen auftretende Hyperglykämie u. Hyperlactacidämie ist bei nebennierenlosen Tieren weniger ausgesprochen als bei Kontrolltieren; durch Rindenhormonzuführung lassen sie sich teilweise beheben. Bei nebennierenlosen Tieren fehlt die Narkosehyperglykämie, durch Rindenextraktzufuhr wird sie wieder ausgelöst. Nebennierenlose Kaninchen zeigen nach intravenöser Traubenzuckerinfusion eine länger andauernde Blutzuckersteigerung als n. Tiere; der Traubenzucker wird nicht als Glykogen in den Depotorganen abgelagert. Durch Rindenhormon werden diese Störungen beseitigt. Durch Pancortexverabreichung läßt sich die bei nebennierenlosen Tieren nach Milchsäureinjektion beobachtete wahrscheinliche Resynthesestörung beseitigen.

Im nebennierenlosen Muskel (bei Ruhe, Arbeit, Totenstarre) ist der Milchsäuregeh. gegenüber der Norm vermindert. Durch Rindenhormon werden die Werte wieder n. Diskussion über den Angriffspunkt u. den Wirkungsmechanismus des Rindenhormons. (Z. ges. exp. Med. **95**. 600—26. 23/1. 1935. Berlin, II. Mediz. Univ.-Klinik der Charité.) WESTPHAL.

J. M. Rogoff, *Das Nebennierenrindenhormon. Versuche mit einem Handelspräparat aus Nebennierenextrakt (Eschatin).* Weibliche u. männliche Katzen von 2—3,3 kg Gewicht wurden nach Entfernung der Nebennieren mit Eschatin behandelt. Sie erhielten von einem Präparat, das mit 1 ccm einer Menge von 30 g Cortex entsprach, intravenös, subcutan oder intraperitoneal bis zu 650 g Cortex. Es wurde in keinem Falle eine Verlängerung des Lebens oder eine Erholung von den Ausfallserscheinungen festgestellt. Dagegen traten in einigen Fällen tox. Wrkgg. auf. Das Präparat „Eschatin" ist also völlig unwirksam hinsichtlich des von PFIFFNER u. SWINGLE angegebenen Kriteriums der Wiederherst. der Katzen nach Nebennierenins uffizienz. (J. Amer. med. Ass. **103**. 1764—67. 8/12. 1934. Cleveland.) WESTPHAL.

John L. D'Silva, *Die Wirkung des Adrenalins auf das Serumkalium.* Adrenalin (0,05 mg intravenös) bewirkte bei narkotisierten Katzen (auch an decerebrierten Tieren) einen Anstieg des K-Geh. im Serum, anschließend fällt der K-Spiegel unter den ursprünglichen Wert. Ergotoxin hebt diese Adrenalinwrkg. auf, Atropin beeinflußt sie nicht. Der dem Kaliumanstieg nach Adrenalininjektion folgende Abfall tritt nach Pankreasektomie fast nicht auf. Sympathikuserreger, wie Ä., Ephedrin, Reizung der sensor. Nerven u. Asphyxie erhöhen den K-Spiegel; ebenso Hypophysenvorderlappenextrakt („Pitressin"), Bariumchlorid u. Blutungen. Durch intravenöse Injektionen von Kaliumchlorid oder -gluconat wird das Serumkalium für wenige Min. erhöht. (J. Physiology **82**. 393—98. 12/11. 1934. London, King's College, Departm. of Physiology.) WESTPHAL.

Willard O. Thompson, Phebe K. Thompson, Samuel G. Taylor III und **Lois F. N. Dickie**, *Orale und duodenale Zuführung einzelner großer Dosen reinen Thyroxins.* Selbst große Dosen von Thyroxin (30—100 mg) haben auf den Grundstoffwechsel keinen deutlichen Effekt, wenn sie in einmaliger Dosis in Aqua dest.-Aufschwemmung peroral zugeführt werden. Ebensowenig wirksam ist die duodenale Zuführung von 10—50 mg Thyroxin in derartiger Aufschwemmung. (Arch. internal Med. **54**. 818. Nov. 1934. Chicago, Rush Medic. Coll. u. Presbyter. u. Cook County hospitals.) WAD.

A. Reuter, *Beeinflussung der Gewebsatmung durch Thyroxin.* In Bestätigung der v. EULERschen Befunde wurde nach der Methodik von WARBURG an isolierten Organen der Ratte (Leber, Muskel) u. der Katze (Gehirn, graue u. weiße Substanz) mit Schilddrüsenhormonpräparaten (Thyroxin „SCHERING", Elityran I. G. FARBEN) eine Steigerung des Sauerstoffverbrauches um 20—35% festgestellt. Die Wrkg. des Thyroxins klingt bereits nach 1—2 Stdn. ab; ob die am isolierten Organ beobachtete O_2-Steigerung der Thyroxinwrkg. im lebenden Organismus gleichzusetzen ist, ist fraglich. (Z. ges. exp. Med. **95**. 214—16. 14/1. 1935. Kiel, Medizin. Klinik.) WESTPHAL.

Attilio Canzanelli, Maurice Segal und **David Rapport**, *Die Ausnutzung der wärmeerzeugenden Wirkung von Dijodthyronin und Thyroxin bei Muskelarbeit.* Es wird festgestellt, daß die wärmeerzeugende Wrkg. des Dijodthyronins für Muskelarbeit nicht ausgenutzt werden kann (Verss. an Hunden). Gegenüber den Hunden mit einer Grunddiät ohne Dijodthyroninzusatz war bei den Vers.-Tieren eine relative „Unfähigkeit" zur Ausführung der Muskelarbeit zu beobachten. Dasselbe wurde für Thyroxin gefunden, in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten von PLUMMER u. BOOTHBY. Betreffs der auftretenden „Unfähigkeit" zur Arbeit scheinen sich Dijodthyronin u. Thyroxin von Fleischprotein u. Tyrosin zu unterscheiden. (Amer. J. Physiol. **110**. 410—15. Dez. 1934. Boston, Departm. of Physiology, Tufts College Medical School.) WESTPHAL.

Paul Engel, *Antigonadotropes Hormon in Zirbeldrüse, Blut und Organen.* Als Test für die Auswertung des antigonadotropen Hormons wird die Aufhebung der durch Hypophysenvorderlappenhormon erzeugten Veränderungen am Ovar verwendet. Der zu prüfende Extrakt, der z. B. aus Zirbeldrüsen durch 24-std. Einlegen in Aceton, Zermahlen, Schütteln mit einer möglichst geringen Menge 0,5%ig. Alkalilsg. u. Filtration nach 24 Stdn. gewonnen wird (Wirkstoff im Filtrat), wird infantilen weiblichen Ratten, über 6 Injektionen verteilt, gleichzeitig mit 10 Ratteneinheiten (RE.) gonadotropen Hormons verabreicht. Die Ovarien werden nach 100 Stdn. untersucht. Der Wirkstoff wird nach dem gonadotropen Hormon ausgewertet; an Mäusen, Ratten u. Kaninchen haben sich stets ungefähr die gleichen Werte für antigonadotrope Misch-

extrakte ergeben. Als Einheit (1 RE.) wird ein Zehntel derjenigen Menge vorgeschlagen, welche imstande ist, die Wrkg. von 10 RE. gonadotropen Hormons an der infantilen Ratte aufzuheben. — Mit Hilfe dieses Testes ist die antigonadotrope Substanz in menschlichen Zirbeldrüsen stets nachzuweisen; im allgemeinen in Mengen von 20 bis 60 RE. Sichere Regeln über die Menge desselben ließen sich nicht aufstellen. Auch im Blut wurde das Hormon in wenigen Fällen aufgefunden, allerdings in geringer Menge. Von den untersuchten Organen erwiesen sich nur Niere u. Milz in drei Fällen als schwach hormonhaltig. Vf. schließt, daß die antigonadotrope Substanz den Charakter eines spezif. Hormons der Zirbeldrüse hat. Eine tox. Substanz ließ sich in der Zirbeldrüse im allgemeinen nicht nachweisen. (Z. ges. exp. Med. **95**. 441—57. 23/1. 1935. Wien, II. Chirurg. Univ.-Klinik.) WESTPHAL.

Georg v. Ludány, *Villikinin im menschlichen Darm.* Die Darmschleimhaut von menschlichen Leichen wurde auf das vom Vf. aufgefundene Hormon Villikinin, einen Stoff, der die Zottenbewegung der Darmschleimhaut regulieren soll, untersucht. Die Schleimhaut wurde mit 0,4%ig. HCl extrahiert, der Extrakt mit Na-Acetat oder NaOH versetzt. Der neutralisierte Auszug wurde nüchternen Hunden intravenös injiziert u. durch direkte Beobachtung eine starke Beschleunigung der Zottenkontraktionen festgestellt (Kontrollverss. mit Injektionen indifferenter Lsgg. sind nicht angegeben). (Klin. Wschr. **14**. 123—24. 26/1. 1935. Tihany am Balaton, II. Abt. d. Ungar. Biolog. Forschungsinstitutes.) WESTPHAL.

S. Raszeja und **A. Slawinski**, *Über die Verteilung von Chlor zwischen dem Plasma und dem Cytoplasma der Blutkörperchen im unveränderten und im Oxalat- oder Citratblut.* Ausführliche Mitt. der C. **1934**. II. 1797 beschriebenen Unterss. Die Verss. wurden auf Blut bei Zusatz von Citrat u. Fluoriden ausgedehnt. Im Blut von Menschen u. vom Pferd ist die Konz. von Chlor im Plasma u. im Cytoplasma die gleiche. Im Citratblut tritt eine Wanderung des Chlors mit dem W. der Blutkörperchen nicht ein, während im Oxalat- u. Fluoridblut eine derartige Verschiebung in geringem Umfang stattfindet. Bei Zusatz von NaCl zum Plasma tritt Chlor in die festen Blutbestandteile über. Über Einzelheiten vgl. ausführliche Angaben u. eine Zusammenstellung der Ergebnisse im Original. (Bull. Soc. Chim. biol. **16**. 1692—1707. Dez. 1934. Poznan, Polen, Univ., Physiolog. Chem. Inst. der Med. Fakultät.) HEYNS.

M. Chatron, *Alkalireserve und Chlorverhältnis.* Die verschiedenen Modifikationen von Alkalireserve u. vom Chlorverhältnis (globuläres Cl/plasmat. Cl) werden diskutiert. Aus den Ergebnissen wird abgeleitet, daß 3 Variable das Chlorverhältnis bestimmen: p_H, Grad der Chlorämie u. isoelektr. Punkt der Albumine. (Bull. Soc. Chim. biol. **16**. 400—404. März 1934. Lab. service de M. le Dr. CL. GAUTIER, Hosp. Laënnec.) MAHN.

M. Chatron, *Über die Interpretation der Laboratoriumsversuche in einem Falle von Hyperazotämie mit Chlorpenie und verringerter Alkalireserve.* (Vgl. vorst. Ref.) Unters. eines Vergiftungsfalles mit CCl_4. Hierbei kam es zur Schädigung der renalen ammoniogenet. Funktion, die ihrerseits progressive Alkalipenie, die mit Chlorpenie u. Hyperazotämie vergesellschaftet war, auslöste. Nach Verabreichung von Na-Bicarbonat u. NaCl erreichten Azotämie u. Alkalireserve sehr rasch ihre n. Werte. (Bull. Soc Chim. biol. **16**. 405—13. 1934. Labor. service de M. le Dr. CL. GAUTIER, Hosp. Laënnec.) MAHN.

Saburo Suzuki, *Beobachtungen über den Zustand der Oxalsäure im Blut und ihre Konzentration nach Injektion von Natriumoxalat.* Oxalsäure kommt im Blut in einer diffusiblen u. einer nicht diffusiblen Form vor. Es wurde der Oxalsäurespiegel im Blut nach intravenöser u. subcutaner Injektion von *Natriumoxalat* verfolgt. (Japan. J. med. Sci. II. Biochem. **3**. 19—22. Febr. 1935. Tohoku, Imperial Univ., Biochem. Lab. [Orig.: engl.]) H. WOLFF.

Saburo Suzuki, *Die Beeinflussung des Oxalsäurespiegels des Blutes durch kolloidalen Schwefel und Silber.* (Vgl. vorst. Ref.) Intravenöse Injektion von Schwefel oder Silber in kolloidaler Form führt bei Kaninchen zu einem deutlichen Anstieg der Oxalsäurewerte im Blut. (Japan. J. med. Sci. II. Biochem. **3**. 33—35. Febr. 1935. Tohoku Imperial Univ., Biochemic. Lab. [Orig.: engl.]) H. WOLFF.

V. Zagami und **V. Famiani**, *Ein Vergleich zwischen dem Nährwert einiger Leguminosen und einiger Cerealien.* (Vgl. C. **1932**. II. 3733. 735.) In Verss. an Ratten wurde gefunden, daß bei einseitiger Ernährung mit Leguminosen Wachstum, Entw. u. Fortpflanzung weniger gefördert wurde als bei gemischter Nahrung, noch weniger bei einseitiger Ernährung mit Cerealien: Gewichtszunahmen bei Männchen u. Weibchen 411

u. 165% (gemischte Nahrung), 172 u. 86% (Lathyrus sativus L.), 165 u. 86% (Cicer arietinum L.), 133 u. 88% (Ervum lens L.), 141 u. 39% (Hordeum vulgare), 109 u. 30% (Zea mais), 106 u. 26% (Triticum sativum), 106 u. 32% (Oryza sativa) in 60 Tagen. Diese Ergebnisse liefern einen Hinweis für das Maß der qualitativen Unvollständigkeit dieser Prodd. als ausschließliche Nahrung. In ähnlicher Weise verschieden wirkten diese Prodd. in Verss. an Tauben hinsichtlich der Wiederherst. des Körpergewichtes nach Hungerperioden; auch hierbei wirkten die Leguminosen günstiger (geringerer Verbrauch) als die Cerealien. (Arch. ital. Biol. **88.** (N. S. 28.) 119—27. Roma, Univ., Inst. Chimie-physiolog.) SCHWAIB.

* **A. R. Ghosh** und **B. C. Guha**, *Untersuchungen über die Nährwerte von indischen Lebensmitteln.* Teil I. (Vgl. C. **1933.** II. 3870. 1052.) Eine größere Anzahl von Gemüsepflanzen wurde untersucht (Vitamin B_1 u. B_2, Ca, P, Fe, Proteingeh.). Je einige davon zeigten einen verhältnismäßig günstigen Geh. eines dieser Stoffe. Der B_1-Geh. war niedriger als bei den Cerealien, der B_2-Geh. niedriger als in Säugetierleber. (Indian J. med. Res. **21.** 447—50. 1933. Calcutta, Bengal Chem. and Pharmaceut. Works.) SCHWAIBOLD.

A. Scheunert, *Vergleichende Untersuchung der physiologischen Wirkungen fortgesetzten Genusses von Nahrungsmitteln, die mit und ohne Handelsdünger gezogen sind.* Ausführlichere Fassung der C. **1934.** II. 3976 ref. Arbeit. (Angew. Chem. **48.** 42—46. 12/1. 1935. Leipzig.) LUTHER.

A. R. Ghosh, P. N. Chakravorty und **B. C. Guha**, *Weitere Beobachtungen über Vitamin A in indischen Fischleberölen.* (Vgl. C. **1934.** I. 724.) Die Leberöle verschiedener Süßwasserfische (Notopterus chitala, Silumpia silompia, Labeo calbusa, Dhain, Arius arius) wiesen folgende CARR-PRICE-Werte auf: 206, 75, 9, 175, 93, gegenüber Werten von 4,5—5,0 bei Handelslebertran. (Indian J. med. Res. **21.** 441—46. 1933. Calcutta, Bengal Chem. and Pharmaceut. Works.) SCHWAIBOLD.

S. Schmidt-Nielsen, A. Flood, J. Stene und **N. A. Sørensen**, *Über den Vorrat des Macrurus rupestris an Vitamin A.* (Vgl. C. **1934.** II. 1865.) Die Tintometerzahlen der Lebern von 50 Exemplaren Grenadierfisch schwankten zwischen 12000 u. 2,5, Mittel 800; kleine magere Organe wiesen den höchsten A-Geh. auf. Die L. F. T.-Werte (Leber-Fett-Tintometerzahl) schwankten von 1200—25500, Mittel 10800. Die Beziehung zwischen Fettgeh. u. Tintometerzahl entspricht einer logarithm. Kurve, der die Gleichung $F = -27{,}4 \log T + 96{,}0$ am besten entspricht. Zwischen Nichtfett der Leber u. Tintometerzahl besteht ein logarithm. Verh., wonach A nicht im Leberfett gel. vorliegt. (Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **7.** 174—77. 1935.) SCHWAIB.

A. Chevallier, Y. Choron und **J. Guillot**, *Substanz A', ein Zwischenprodukt bei der Bildung von β-Jonon aus Vitamin A.* Bei der Zers. des Vitamins A in Hexan unter dem Einfluß ultravioletter Bestrahlung zeigten die Absorptionskurven gewisse Veränderungen, die auf die Existenz eines Intermediärprod. zwischen dem Ausgangsmaterial u. β-Jonon hinzudeuten scheinen. Vff. fanden nun, daß bei alkoh. Lsgg. des Vitamins A die Lichtzers.-Kurven bei 95° ein ganz anderes Aussehen haben als bei Lsgg. in Hexan. Das Maximum bleibt bei 3280—3250 Å, bis die Zers. sehr weit fortgeschritten ist, anstatt allmählich nach kurzen Wellenlängen hin verschoben zu werden. Die Deformationen treten im Gebiet 3280—3000 Å prakt. nicht in Erscheinung, sondern nur zwischen 3000 u. 2700 Å. Daraus scheint hervorzugehen, daß die in Hexan beobachteten Veränderungen auf die Ggw. von Prodd. zurückzuführen sind, die in diesem Lösungsm. l., in A. bei 95° aber unl. sind. Infolgedessen wurde ein Vitamin-A-reiches Prod. solange bestrahlt, bis eine Probe in A. eine geringere, aber nicht deformierte Absorptionskurve zeigte. Dann wurde das Bestrahlungsprod. mit viel A. gewaschen, wodurch das Vitamin u. alle anderen l. Prodd. entfernt wurden. Dabei hinterblieb ein Rückstand, der in Hexan eine ähnliche Absorptionskurve zeigte, wie Vitamin A, deren Maximum aber bei 3125 Å lag. Dieses Prod. bezeichnen Vff. als Substanz A' u. nehmen an, daß es sich um eine chem. einheitliche Verb. handelt, denn bei 20 Bestrahlungsexperimenten wurden dieselben Ergebnisse erhalten. Die Substanz A' ist weder im Ausgangsmaterial vorhanden, noch ist sie mit β-Jonon ident., dessen Maximum bei 2900 Å. Bei Bestrahlen geht A' in eine Substanz über, deren Maximum genau bei 2900 Å liegt, u. die sich in Ggw. von Semicarbazid in ein Semicarbazon umwandelt, das die gleichen spektroskop. Eigg. besitzt wie β-Jononsemicarbazon. Vff. glauben hieraus schließen zu können, daß die Substanz A' bei Bestrahlung in β-Jonon übergeht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198.** 2207—08. 1934.) CORTE.

Harriette Chick, Alice Mary Copping und **Constance Elizabeth Edgar**, *Die wasserlöslichen B-Vitamine.* IV. *Die Komponenten des Vitamins B_2.* (III. vgl. C. **1931**. II. 265.) *Vitamin B_2* ist der hitzestabile Bestandteil des B-Komplexes, welcher einer Grunddiät (+ B_1) zugefügt werden muß, um bei Ratten Wachstum u. Gesundheit aufrechtzuerhalten u. Dermatitis („Ratten-Pellagra") zu verhüten. Vff. zeigen durch Verss., daß Vitamin B_2 aus 2 Komponenten besteht: 1. *Flavin* u. 2. einem *Ergänzungsfaktor*, der in Hefeextrakten enthalten ist. Dieser Faktor scheint ident. zu sein mit dem *Faktor Y* von CHICK u. COPPING (C. **1931**. II. 265) u. mit *Vitamin B_6* von GYÖRGY (C. **1934**. II. 270). Er ist hitze- u. alkalistabil, wird durch Fullererde bei $p_H = 1$ nicht adsorbiert u. durch Bleiacetat nicht gefällt. Die Verss. wurden ausgeführt mit Flavin an Tieren, deren Wachstum stillstand, u. an solchen, die Hautveränderungen zeigten. — Wachstumseffekt. Reines Hepaflavin oder Lactoflavin bewirken in Tagesdosen von 12—20 γ bei B_2-arm ernährten Ratten eine wöchentliche Zunahme von 6 g (Tabelle s. Original). Für n. Wachstum (10—12 g wöchentlich) ist eine Zufuhr des Ergänzungsfaktors (0,5—1 g Trockenhefe) notwendig. — Wirkung bei Dermatitis. Tägliche Zufuhr von 12—20 γ Flavin ist ohne Effekt auf „Rattenpellagra", bei den „unspezif." Hautveränderungen tritt zuweilen Heilung ein (Tabelle s. Original). Der Ergänzungsfaktor allein (0,5—1 g Trockenhefe) bewirkt keine Wachstumssteigerung u. hat keinen Einfluß auf die unspezif. Dermatitis, heilt aber manchmal in geringen Maßen die Rattenpellagra. Nur Flavin u. Ergänzungsfaktor zusammen heilen beide Arten der Hautkrankheiten u. bewirken n. Wachstum (Tabelle s. Original). — Beziehungen zwischen dem Ergänzungsfaktor u. dem Faktor Y. Nach allen Eigg., Vorkk. u. Wrkgg. sind beide Faktoren ident. untereinander u. mit GYÖRGYS Vitamin B_6. — Zur Nomenklatur von Vitamin B_2 u. seiner Bestandteile schlagen Vff. vor, im Gegensatz zu ELVEHJEM u. KOEHN (C. **1935**. I. 2038), daß die Bezeichnung Vitamin B_2 in dem oben angegebenen Sinne angewendet werden soll. — Wie an Präparaten aus Eiklar gezeigt werden kann, ist *Vitamin B_2* stark *lichtempfindlich*, das Licht zerstört die Flavinkomponente. (Biochemical J. **29**. 722—34. März 1935. London, Lister Inst., Divis. of Nutrition.) VETTER.

Surendra Nath Ray, Paul György und **Leslie Julius Harris**, *Über einen Vitamin-B-Komplexmangeleffekt auf das „Redox"-System in den Augenlinsen.* Da Verss. von EULER u. MARTIUS (C. **1934**. I. 725) u. LANGSTON u. DAY (Southern Med. J. **26**. 128) darauf hinweisen, daß eine Beziehung besteht zwischen dem Vitamin-B-Komplex u. Ascorbinsäure u. anderen Redoxsystemen im Metabolismus der Linsen, untersuchen Vff. den Einfluß von Diäten, welchen das eine oder andere B-Vitamin fehlt, auf den Vitamin-C-Geh. der Augenlinsen von Ratten. — Zur Best. dieser geringen Vitamin-C-Mengen wurde ein neues Verf. ausgearbeitet, das auf der Rücktitration des im Überschuß angewandten *2,6-Dichlorphenolindophenols* (0,1%ig. Lsg.) mittels Vitamin C (5 mg in 100 ccm 10%ig. Essigsäure) beruht. (Genauigkeit ±10%.) — Es werden angewandt: 1. Normaldiät, 2. Diät ohne Vitamin-B-Komplex, 3. Grunddiät + bestrahlte Hefe (24 Stdn. mit Hg-Lampe). — Vff. finden, daß der Geh. an Vitamin C in den Linsen der mit Diät 2 oder 3 ernährten Ratten viel niedriger ist als der C-Geh. der Linsen n. ernährter Tiere, u. daß einige Rattenlinsen (bei Diät 3) sogar oxydierende Substanzen enthalten (Tabellen s. Original). Diese Abnormität ist nicht bedingt durch einen Mangel an Vitamin B_1, B_2 (weder Flavin noch Antipellagrafaktor), Vitamin „H" oder Vitamin A, was durch Zusatz dieser Stoffe zu Diät 2 oder 3 gezeigt wird. Im Eiklar ist jedoch ein Faktor enthalten, der n. Vitamin-C-Geh. in den Linsen gewährleistet (Tabelle s. Original). Über die Natur dieses Stoffes (Vitamin ?) kann noch nichts ausgesagt werden. — Blut n. u. diät. ernährter Tiere enthält eine oxydierende Substanz, die der oben beschriebenen ähnlich ist. (Biochemical J. **29**. 735—40. März 1935. Cambridge, Nutrit. Labor., Med. Res. Council and Univ., Dep. of Physiol.) VETTER.

Paul György, *Untersuchungen am Vitamin-B_2-Komplex.* I. *Die Unterscheidung von Lactoflavin und dem „Ratten-Antipellagra"-Faktor.* Obgleich einige Forscher schon seit längerer Zeit eine Zweiteilung des Vitamins B_2 gefordert oder als wahrscheinlich gehalten haben (Literatur s. Orig.), konnte diese Ansicht, ebenso wie die Frage nach der Stellung des *Wachstumsfaktors Y* von CHICK u. COPPING (C. **1931**. II. 265) im Vitamin B_2-Komplex bisher experimentell nicht genügend genau gestützt werden. Die biol. Analyse des Vitamins B_2 ist deshalb schwierig, weil die wesentlichen Symptome seines Mangels, die Rattenpellagra, nur unregelmäßig auftreten. Frühere Verss. des

Vf., gemeinsam mit KUHN u. WAGNER-JAUREGG (C. **1934**. I. 3485, 3486, 3487) zeigten bei Anwendung der BOURQUIN-SHERMAN-Diät, daß das Vitamin B_2 kein einheitlicher Stoff ist. Einer dieser Unterfaktoren, das *Lactoflavin*, wurde in krystallisiertem Zustand erhalten u. chem. identifiziert. Die Zugabe des Flavins zu obiger Diät verursachte keinen Wachstumsanstieg, hierzu war ein „*Ergänzungsfaktor*" notwendig, der in gereinigtem Hefekochsaft oder B_1 + B_4-Konzentraten (nach KINNERSLEY, O'BRIEN, PETERS u. READER, C. **1933**. II. 1539, = PETERS-Eluat) enthalten ist. Diese von B_1 unabhängigen Ergebnisse veranlassten, eine Identität von Ergänzungsfaktor mit Vitamin B_4 anzunehmen. Als biolog. Test diente hierbei immer die Wachstumszunahme (Einheit = 40 g in 30 Tagen), pellagraähnliche Dermatitis wurde nur äußerst selten beobachtet. Zur Unters. dieser Unstimmigkeit wurde zunächst der als B_1-Quelle dienende Weizenschrot extrakt durch krystallisiertes B_1, bzw. weitgehend gereinigte B_1-Konzentrate, ersetzt.

Versuche. A. Die BOURQUIN-SHERMAN-Diät als Grundlage für Verss. zur Erzeugung der pellagraähnlichen Dermatitis bei der Ratte. Obiges Ausbleiben der Rattenpellagra kann verursacht sein durch das Vorhandensein des Pellagraschutzstoffes entweder in dem Ergänzungsfaktor oder in der B_1-Quelle (Weizenschrotextrakt). Die Verss. beweisen eindeutig diese Annahme (Fig. s. Orig.) u. zeigen, daß der Schutzstoff nicht ident. ist mit Lactoflavin. Die Anwendung der BOURQUIN-SHERMAN-Diät für das Studium der Rattenpellagra ist daher nicht zweckmäßig. — B. Verwendung von gereinigtem oder krystallisiertem Vitamin B_1 für die Analyse des B_2-Komplexes. Zus. der Grunddiät s. Orig. B_1-Quelle war zunächst krystallisiertes, später gereinigtes Prod., Tagesdosis 3—4 Taubeneinheiten. Bei Wiederholung der früher mit der BOURQUIN-SHERMAN-Diät angestellten Verss. über die Wachstumswrkg. des Lactoflavins (bei Zufuhr von PETERS-Eluat) wurde bei Anwendung dieser neuen Diät erneut gefunden (Fig. s. Orig.), daß sich das Vitamin B_2 in Lactoflavin u. einen oder mehrere Ergänzungsfaktoren (entsprechend PETERS-Eluat) aufteilen läßt. Als Einheit wurde für Lactoflavin 7—10 γ täglich u. für PETERS-Eluat 10 g Frischbäckerhefe festgestellt. Da bei dieser Vers.-Anordnung die Ratten nur bis 150—170 g wachsen (Fig. s. Orig.), ist es möglich, daß in PETERS-Eluat nicht alle fehlenden Komponenten des Vitamin B_2-Komplexes enthalten sind. Lactoflavin kann bei diesen Verss. durch Eiklar (3 ccm täglich für die Einheit) ersetzt werden (Fig. s. Orig.). Auch bei langer Vers.-Dauer konnte Vf. an Ratten, die zur Grunddiät nur B_1 u. Flavin oder B_1 allein erhielten, die nach READER (C. **1931**. II. 265) bei Vitamin-B_4-Mangel auftretenden Störungen (Ataxie, spast. Gang u. a.) nicht beobachten. — C. Die pellagraähnliche Dermatitis u. der Vitamin-B_2-Komplex. Alle Tiere, die neben der Grunddiät nur B_1 u. PETERS-Eluat erhielten, bekamen keine pellagraähnliche Dermatitis. Der Mangel an Lactoflavin machte sich neben Gewichtsstillstand (Tab. s. Orig.) hauptsächlich im Auftreten von Hauterscheinungen, die aber prinzipiell von der spezif. pellagraähnlichen Dermatitis zu unterscheiden sind. An 211 Ratten wird gezeigt, daß bei Zugabe von B_1, allein oder + Lactoflavin zur Grunddiät, in jedem Fall nach ca. 6 bis 7 Wochen die ersten Symptome der spezif. Dermatitis auftreten (Tab. s. Orig.). Es ist hierbei wesentlich, daß die Dosen von B_1 nicht unter 3—4 Einheiten liegen, da sonst das Auftreten der Dermatitis verzögert wird, große B_1-Dosen haben keinen Einfluß, auch nicht auf das Wachstum. Bei Zufuhr von PETERS-Eluat (entsprechend 10 g Frischbäckerhefe oder 20 g Brauereihefe) beginnt der Heilungsprozeß. Die Heilung ist in ca. 4 Wochen vollständig. Bei erneutem Weglassen von PETERS-Eluat tritt die spezif. Dermatitis wieder auf. Der Pellagraschutzstoff, der in PETERS-Eluat enthalten ist, ist nicht ident. mit Vitamin B_4 (alkaliempfindlich, Mangel verursacht nervöse Erscheinungen), dessen Existenz Vf. als fraglich hinstellt; die vorläufige Bezeichnung des Schutzstoffes sei *Vitamin B_6*. Diese wird angewandt, obwohl eine Beziehung zum Faktor Y von CHICK u. COPPING (l. c.) möglich ist. Vf. schlägt vor, die Bezeichnung B_2 für die ganze Gruppe anzuwenden u. den einzelnen Komponenten eigene Namen zu geben. — Die Ergebnisse regen an zur Behandlung der *menschlichen Pellagra*. Notwendig hierzu ist die Unters. von Naturprodd. auf ihren B_6-Geh. Fische, die eine Pellagraheilwrkg. besitzen, sind sehr reich an B_6. — Die Beziehung des „*äußeren Faktors*" von CASTLE mit einem Bestandteile des *B_2-Komplexes* soll durch Verss. aufgeklärt werden; eine gewisse Ähnlichkeit mit Lactoflavin (Vorkommen, Eigg.) ist vorhanden. — Das von mehreren Autoren beobachtete Auftreten von Katarakt bei B_2-frei ernährten Ratten konnte vom Vf. an ca. 500 Ratten nicht festgestellt werden. (Biochemical J. **29**. 741—59. März 1935. Cambridge, Physiol. a. Nutrit. Lab.) VETTER.

Paul György, *Untersuchungen am Vitamin-B_2-Komplex. II. Über die Verteilung des Lactoflavins und des Pellagraschutzstoffes (B_6) in den Naturprodukten tierischen Ursprungs.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die früheren Angaben über den Lactoflavin- u. B_6-Geh. von Naturprodd. (biol. Methode) müssen revidiert werden, da sie alle den Gesamt-B_2-Komplex umfassen, nicht die Komponenten (z. B. enthält das in der Literatur als B_2-reich beschriebene Eiklar wohl viel Lactoflavin, dagegen aber nur Spuren von B_6). — Das Austesten des Lactoflavins geschah mittels der Wachstumszunahme [Grunddiät + krystallin. oder gereinigtes B_1 (3—4 Einheiten) + PETERS Eluat (10 g Frischhefe)], der B_6-Titer wurde bestimmt mit Hilfe der Wachstumsprobe u. der Hauterscheinungen [Grunddiät + B_1 + Lactoflavin (10 γ) oder Eiklar (3—5 ccm)]. — Verss. mit Muskelgewebe (Tabelle s. Original) zeigen, daß 0,75 g Herzmuskel, 2 g Kalbfleisch u. 3 g Rindermuskel die biol. Lactoflavineinheit besitzen (die B_6-Einheiten sind übereinstimmend in 0,75—1 g enthalten. Unterss. von Fischfleisch (Salm, Hering, Schellfisch; Tabelle s. Original) stellen einen sehr niedrigen Lactoflavingeh. fest, während B_6 reichlich enthalten ist (Dosis ca. 0,5 g täglich). — Die getrennte Best. von Lactoflavin u. B_6 in roten Beinmuskeln u. weißen Brustmuskeln des Huhns bestätigen die früheren Befunde (GYÖRGY, KUHN u. WAGNER-JAUREGG, C. **1934**. I. 3485) (Tab. s. Orig., höherer biol. Wert des Beinmuskels), der analoge Geh. von Hühnerkropf ist niedriger. Säugetierleber ist das B_6- u. lactoflavinreichste Organ (Einheit für beide in 0,3 g), Fischleber enthält sehr wenig Flavin u. B_6, in Übereinstimmung mit Befunden von KUHN, WAGNER-JAUREGG u. KALTSCHMITT (C. **1934**. II. 2705) u. EULER u. ADLER (C. **1934**. II. 631). Kuhmilch (Sommer) enthält in 10 ccm die Einheit an Lactoflavin u. B_6. Pferdebluterythrocyten sind frei an B_6; in den Augenlinsen ist kein Lactoflavin enthalten (zusammenfassende Tabellen s. Original). (Biochemical J. **29**. 760—66. März 1935. Cambridge, Physiol. and Nutrit. Lab.) VETTER.

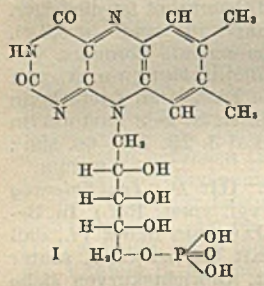
Paul György, *Untersuchungen am Vitamin-B_2-Komplex. III. Die Inaktivierung von Lactoflavin und Vitamin B_6 durch sichtbares Licht.* (II. vgl. vorst. Ref.) In Bestätigung früherer Verss. von GYÖRGY, KUHN u. WAGNER-JAUREGG findet Vf., daß Lactoflavin durch Bestrahlung inaktiviert wird (Leberkochsaft bei neutraler, saurer u. alkal. Rk. 24 Stdn. lang mit 500-Watt-Lampe bestrahlt, Gewichtskurven siehe Original). Daneben ist im Leberkochsaft durch die Bestrahlung auch das B_6 zerstört worden (Nachweis an Ratten, die Grunddiät + B_1 + Lactoflavin erhalten). Die gleichen Ergebnisse wurden bei analogen Verss. mit Herzkochsaft u. PETERS-Eluat erreicht (Tabellen siehe Original). Noch deutlicher werden die Verss. bei genügend langer Bestrahlung von Leberkochsaft u. Leberextrakt (Campolon) in diffusem Tageslicht, das sowohl Lactoflavin als auch B_6 völlig zerstört (Tabellen siehe Original). Auch in Lsgg., die frei von Lactoflavin sind (PETERS-Eluat, Salmextrakt) wird das B_6 inaktiviert. Auf Grund der Lichtempfindlichkeit ist eine Farbstoffnatur des Pellagraschutzstoffes nicht ausgeschlossen, allerdings ist auch eine Photosensibilisierung durch Begleitstoffe nicht auszuschließen, um so mehr als durch Belichtung von B_6-Lsgg. eine Farbveränderung (Absorptionskurve siehe Original) eintritt. — Die zur Erzeugung der pellagraähnlichen Dermatitis bei Ratten von HOGAN u. RICHARDSON (J. biol. Chemistry **100** [1933]. 55) angewandte *Ultraviolettbestrahlung* von Hefe- oder Leberextrakten zers. ebenfalls das B_6. — Die Tatsache, daß PETERS-Eluate, die längere Zeit bei alkal. Rk. gehalten waren, eine etwas geringere Wachstumswrkg. zeigen, läßt vermuten, daß PETERS-Eluat noch ein weiteres Vitamin enthält. (Biochemical J. **29**. 767—75. März 1935. Cambridge, Physiol. a. Nutrit. Lab.) VETTER.

Leslie Julius Harris, *Flavin und Antipellagrafaktor als verschiedene Bestandteile des komplexen Vitamins B_2.* Ratten, die mit einer Diät nach LANGSTON u. DAY (Southern Med. J. **26** [1933]. 128) ernährt wurden, bekamen die charakterist. Pellagra. Vf. untersucht daher die Natur der einzelnen Faktoren, die n. Wachstum gewährleisten u. Pellagra verhüten u. findet, daß, in Übereinstimmung mit GYÖRGY (vgl. vorst. Reff.), Flavin nicht ident. ist mit dem Pellagraschutzstoff u. daß es Vitamin-B_2-Aktivität in dem Sinne besitzt, als es teilweise für die Wachstumsförderung verantwortlich ist. Der *Antipellagrafaktor* ist in PETERS-Eluat enthalten. Zur n. Ernährung sind beide Faktoren notwendig.

Versuche. Ratten, die bei Fütterung obiger Diät (+ internat. Vitamin-B_1-Standard, 2 Einheiten täglich) Pellagrasymptome hatten u. an Gewicht abnahmen, wurden mit verschiedenen Zusätzen gefüttert. 1. *Gesamt-Vitamin-B-Komplex* (Marmit); es trat Heilung ein. (Bei den folgenden Verss. wurde konz. B_1-Präparat an Stelle des Standardpräparates [es enthält wahrscheinlich Spuren des Antipellagrafaktors] an-

gewandt, wodurch die Pellagra regelmäßiger auftrat.) Als weitere Zusätze dienten 2. *krystallisiertes Lactoflavin* u. 3. „*Ergänzungsfaktor*" (PETERS-Eluat), der den Pellagraschutzstoff u. möglicherweise noch andere „B-Faktoren" enthält (Tabellen u. Figuren s. Original). — *Vitamin-B_2-Nomenklatur.* Vf. schlägt vor, die Bezeichnung Vitamin B_2 dem gesamten Komplex zuzuschreiben u. die einzelnen Komponenten „Vitamin B_2(F)", oder kürzer BF (F = Flavin) u. „Vitamin B_2(P)", oder kürzer BP (P = Pellagra) zu nennen. (Biochemical J. **29**. 776—81. März 1935. Cambridge, Nutrit. Lab., Medic. Research Council a. Univ.) VETTER.

Richard Kuhn und **Hermann Rudy**, *Synthetische Vitamin-B_2-Phosphorsäure.* Die für die Enzymchemie u. für die Lehre von den Vitaminen gleich wichtige Feststellung von H. THEORELL, daß im „gelben Ferment" von WARBURG u. CHRISTIAN die Farbstoffkomponente (Flavin) an Phosphorsäure gebunden ist (vgl. THEORELL, C. **1935**. I. 1254, 2194), gab Veranlassung zur Darst. von Lactoflavinphosphorsäuren. Mit Hilfe von Phosphoroxychlorid in Pyridin ließ sich eine Lactoflavinphosphorsäure, $C_{17}H_{21}N_4PO_9$, als Natriumsalz in orangefarbigen, kugelförmigen Aggregaten radiär angeordneter Nädelchen erhalten. Stellung u. Einheitlichkeit der Stellung der Phosphorsäure ist nicht bewiesen, Formel I, die an die Konst. der Muskeladenylsäure erinnert, wird für wahrscheinlich gehalten. Der aus Lactoflavin erhaltene Phosphorsäureester (Na-Salz) ist in der Farbe des festen Präparates, sowie in der Farbe u. Fluorescenz der Lsgg. mit Lactoflavin übereinstimmend. Im elektr. Feld (10 Milliamp., 220 V, p_H = 7,17) wandert die synthet. Vitamin-B_2-Phosphorsäure rasch anod. in Übereinstimmung mit der Wrkg.-Gruppe des gelben Fermentes (vgl. H. THEORELL l. c.) u. im Gegensatz zu Lactoflavin. Beim Vereinigen mit gleichen Voll. Metallsalzlsgg. bei 15—20° zeigten 0,036%ig. Lsgg. (auf $C_{17}H_{20}N_4O_6$ ber.) von Lactoflavin u. Lactoflavinphosphorsäure folgende Fällungsrkk.: $AgNO_3$ (A.): +, +; Tl_2SO_4 (NH_3): +, —; $HgCl_2$ (gesätt.) —, —; $HgAc_2$ (gesätt.): +, +; $CaAc_2$ (40% A.): —, —; bas. $PbAc_2$ (gesätt.): —, +.



Versuche. *Vitamin-B_2-Phosphorsäure.* 65 mg Lactoflavin in 35 ccm Pyridin gel., in die eisgekühlte Lsg. 26,8 mg Phosphoroxychlorid (mit Pyridin verd.) zugegeben; 1 Stde. bei 0°, 8 Stdn. bei 15—20° stehen gelassen, Eis u. Na-Acetat dazu, Pyridin abgedampft. In 30 ccm W. gel., mit wss. Silbernitrat versetzt, abgeschiedenes Ag-Salz in 20%ig. Eg. unter Zusatz von Na-Acetat w. gel. u. mit H_2S zerlegt. Filtrat des Ag_2S zur Trockne verdampft, in 5 ccm w. W. + 1 Tropfen 2-n. Eg. aufgenommen, filtriert u. mit dem 8—10-fachen Vol. A. versetzt. Es krystallisiert die Vitamin-B_2-Phosphorsäure als Na-Salz aus (50 mg). Die Farbstärke ($\varkappa = 26 \cdot 10^4$ für λ = 445 mμ) entspricht derjenigen des Lactoflavins. *Prüfung auf katalyt. Wrkgg.* (**Th. Wagner-Jauregg** u. **E. F. Möller**) in dem von WARBURG u. CHRISTIAN, sowie von THEORELL angewandten Fermentsystem: Zu 0,5 ccm $^1/_{10}$-mol. Neubergester (K-Salz) + 0,5 ccm Zwischenferment in $^1/_{100}$-mol. Natriumbicarbonat + 0,2 ccm Coferment I + 0,4 ccm Protein (aus gelbem Ferment) wurde 0,1 ccm einer 0,036%ig. Lsg. von Lactoflavin bzw. Lactoflavinphosphorsäure von gleichem Farbstoffgeh. gegeben. Während Lactoflavin keine Verkürzung der Entfärbungszeit von Methylenblau bewirkte, wurde diese Zeit mit der synthet. Phosphorsäure auf etwa die Hälfte verkürzt. Eine Lsg. des gelben Ferments von etwa gleichem Farbstoffgeh. verkürzte die Entfärbungszeit auf ungefähr $^1/_{40}$. (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 383—86. 6/2. 1935. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Medizin. Forschung, Inst. für Chemie.) WESTPHAL.

F. H. Cohen, *Eine objektive Methode zur Bestimmung der Fluorescenz, mit spezieller Anwendung auf die Bestimmung des Vitamins B_2.* Es wird darauf hingewiesen, daß von verschiedenen Autoren bestätigt wurde, daß die Fluorescenz des Lactoflavin sehr wenig vom p_H der Lsgg. abhängt. Es wird kurz ein entsprechender Meßapp. beschrieben: Die Strahlen der Hg-Dampflampe passieren ein NiO-Filter u. treffen auf ein Reagensrohr mit der Lsg. Das erregte Fluorescenzlicht fällt auf eine Selensperrschichtzelle nach Passieren eines Ultraviolettlöschfilters; die Messung geschieht mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer. Messungen an reinem B_2 zeigen die lineare Beziehung zwischen Konz. u. Fluorescenzintensität im benutzten Konz.-Bereich (0,1—0,75 γ/ccm). (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. **5**. 18—19. 15/1. 1935. Amsterdam, Univ., Physiol. Chem. Lab.) SCHWAIBOLD.

E.-E. Bauke, *Fortschritte und Ausblicke der therapeutischen Anwendung von reinem C-Vitamin (l-Ascorbinsäure).* Zusammenfassender Bericht. (Fortschr. d. Therap. **11.** 200—208. April 1935. Frankfurt a. M.-Sachsenhausen.) SCHWAIBOLD.

E. Le Breton, Maurice Nicloux und **Georges Schaeffer**, *Äthyloxydationskoeffizient und Grundstoffwechsel bei einigen homöothermen Arten.* (Vgl. C. **1934.** I. 1669.) Die unter geeigneten Bedingungen durchgeführten Unterss. ergaben, daß das Maß der Oxydation von A. der Intensität des Grundstoffwechsels entspricht. Die Zahlen für Grundstoffwechsel (cal-kg/h) u. A.-Oxydationskoeff. (mg-kg/h) sind 8—12 u. 550 (Maus), 3,6—5 u. 270 (Ratte), 2,8—3,5 u. 209 (Meerschweinchen), 1,6—2,3 u. 176 (Kaninchen), 4—5 u. 287 (Taube), 2,5—3 u. 308 (Hahn), wobei nur der letzte Fall eine Ausnahme bildet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **200.** 1133—35. 25/3. 1935.) SCHWAIBOLD.

Emil Abderhalden und **Ernst Tetzner**, *Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens racemischer Aminosäuren im tierischen Organismus.* Nach den Unterss. von KREBS werden Aminosäuren der d-Reihe [d(—)-Alanin, d(—)-Valin, d(+)-Leucin, d(+)-Phenylalanin u. d(+)-Histidin] von der Niere 10—20-mal schneller desaminiert als die entsprechenden Verbb. der in der Natur vorkommenden l-Reihe. Frühere Verss. hatten dagegen gezeigt, daß bei Verfütterung von d,l-Aminosäuren aber die d-Form im Harn ausgeschieden wird, während die l-Komponente im Körper offenbar abgebaut wird. In mehrfach durchgeführten Tierverss. an Hunden, Kaninchen u. Ratten konnte diese Tatsache nochmals bestätigt werden. Nach Zufuhr von d,l-Alanin wurde die im Harn ausgeschiedene Aminosäure entweder als β-Naphthalinsulfoderiv. oder nach Abtrennung mit Hilfe der Estermethode u. nachfolgender Verseifung als freie Aminosäure nachgewiesen. Es wurde immer nur die in der Natur nicht vorkommende d-Form ausgeschieden. Die Verss. an isolierten Organen oder Organteilen liefern somit offenbar andere Ergebnisse als bei Mitwirkung des Gesamtorganismus erhalten werden. Da die Menge an zurückgewonnenem d(—)-Alanin auch innerhalb der Versuchsfehler nicht der Zufuhr an d,l-Alanin entsprach, muß der Rest der d-Form im Organismus umgesetzt worden sein. Eine konfigurative Spezifität besteht damit in dieser Hinsicht nicht, so daß die Vermutung naheliegt, daß die Desaminierung nicht an die gewöhnlichen Fermentkomplexe gebunden ist, sondern vielmehr Katalysatoren diesen Vorgang in geringerer Abhängigkeit von der Konfiguration bewirken. Immerhin sind aber darüber hinaus bei Verss. mit Verbb. der l- oder d-Reihe Unterschiede vorhanden, die u. a. auch von der Wahl der Tiere abhängen. Während z. B. Tauben Einspritzungen von l-Alanin gut vertragen, treten bei intramuskulärer Zufuhr von d,l- oder d-Alanin schwere Störungserscheinungen auf. In den letzteren beiden Fällen läßt sich dabei d-Alanin im Kloakeninhalt nachweisen, während darin bei Zufuhr von l-Alanin keine Aminosäure vorhanden war. Auch bei Ratten werden Störungen bei Zufuhr von d,l-Alanin beobachtet. Auf jeden Fall sind bei Verfütterung oder Einspritzung von Aminosäuren der d- oder l-Reihe die Erscheinungen verschieden. Es wird daher die Forderung erhoben, insbesondere bei Verss. zur Prüfung von Aminosäuren auf biol. Wertigkeit nur von Verbb. der l-Reihe auszugehen. Nähere Einzelheiten über die Ergebnisse der Tierverss. vgl. in den ausführlichen Angaben u. Tabellen im Original. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **232.** 79—86. 11/3. 1935. Halle a. S., Univ., Physiolog. Inst.) HEYNS.

Masata Iwadô, *Über den Einfluß der Gallensäure auf den Calciumstoffwechsel.* VIII. *Kalkausscheidung im Harn unter dem Einfluß von Gallensäure und Milzextrakt.* (VII. vgl. C. **1933.** II. 3006.) Die Ca-Ausscheidung im Harn n. sowie splenektomierter Kaninchen wird durch Zufuhr von Cholsäure vermehrt, durch solche von Milzextrakt (Kaninchen) vermindert. Diese Wrkg. des Milzextraktes tritt beim splenektomierten Kaninchen schwächer auf als beim n. u. die Wrkg. der Cholsäure ist im späteren Stadium nach Splenektomie schwächer als im Anfang. Durch Zufuhr von Cholsäure u. Milzextrakt wird die Ca-Ausscheidung herabgesetzt oder bleibt unverändert. Es wird daraus geschlossen, daß diese beiden Prodd. hinsichtlich der Ca-Ausscheidung im Harn antagonist. wirken. (Arb. med. Fak. Okayama **4.** 346—55. März 1935. Okayama, Med. Fak., Biochem. Inst. [Orig.: dtsch.]) SCHWAIBOLD.

Masata Iwadô, *Über den Einfluß der Gallensäure auf den Calciumstoffwechsel.* IX. *Blutkalkgehalt von normalen, sowie von splenektomierten Kaninchen unter dem Einfluß von Gallensäure und Milz.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Der Ca-Geh. des Blutes wird durch Splenektomie gesteigert, kehrt dann wieder zu n. Werten zurück. Durch Zufuhr von Milzextrakt wird der Ca-Geh. des Blutes bei n. u. splenektomierten Tieren herabgesetzt,

bei letzteren stärker. Die durch Splenektomie bewirkte Hypercalcämie wird durch Zufuhr von Cholsäure weiter verstärkt; diese Wrkg. wird durch gleichzeitige Zufuhr von Milzextrakt bis zu einem gewissen Grade ausgeglichen. Die beiden Prodd. wirken demnach in dieser Hinsicht antagonist., Leber u. Milz dürften also bei der Regulation des Blutkalkes eine Rolle spielen. (Arb. med. Fak. Okayama **4**. 356—64. März 1935. [Orig.: dtsch.]) Schwaibold.

Masata Iwadô, *Blutkalkgehalt des normalen und splenektomierten Kaninchens unter dem Einfluß des Extraktes der normalen, sowie der splenektomierten Leber mit Milzextrakt und Gallensäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Zufuhr von Leberextrakt aus 40 g Ochsenleber, sowie aus einer ganzen Kaninchenleber wirkt bei n. Tieren hypercalcäm., am stärksten nach 1 Stde. Durch Zufuhr von Cholsäure tritt schwache Steigerung, von Milzextrakt starke Herabsetzung dieser Wrkg. ein, Leberextrakt u. Milzextrakt wirken also antagonist. Durch Extrakt der Leber eines 4 Tage zuvor splenektomierten Tieres tritt bei n. Tieren Hypocylcämie ein, die durch Mitzufuhr von Milzextrakt noch verstärkt, durch Cholsäure etwas abgeschwächt wird. Aus diesen u. weiteren Unterss. (Zufuhr von n. Leberextrakt bei splenektomierten Tieren u. a.) geht hervor, daß im Leberextrakt u. im Kaninchenorganismus durch Splenektomie ein hypercalcäm. Faktor verloren geht, sowie sich ein Hinweis auf die erhebliche Rolle von Leber u. Milz im Ca-Stoffwechsel ergibt. (Arb. med. Fak. Okayama **4**. 424—37. März 1935. [Orig.: dtsch.]) Schwaibold.

Masata Iwadô, *Blutkalkgehalt des normalen Kaninchens unter Einfluß des fraktionierten Leberextraktes.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Zufuhr der in A. oder in Ä. l. Fraktion des eiweißfreien Kaninchenleberextraktes wird der Kalkgeh. des Blutes erhöht, u. zwar bei der in A. l. Fraktion stärker. Durch den in A. u. Ä. unl. Teil wird der Blutkalkgeh. fast gar nicht beeinflußt. Demnach ist die hypercalcäm. wirksame Substanz in A. u. Ä. l. (Arb. med. Fak. Okayama **4**. 438—44. März 1935. [Orig.: dtsch.]) Schwaibold.

E_6. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

Yusuke Suzuki, *Ergänzende Studien über Ephedrin.* (Vgl. C. **1934**. II. 793.) Es wurde der Einfluß von *Ephedrin* auf Organe mit glatter Muskulatur untersucht. Die Pupillen der Froschaugen werden durch Ephedrin dilatiert. Atropinsulfat u. Pilocarpinhydrochlorid beeinflussen diese Wrkg. nicht, Ergotoxinphosphat verhindert sie. Die Bronchialmuskulatur bei Kaninchen wird durch Ephedrin merklich relaxiert. Ebenso wirkt Ephedrin auf isolierten Kaninchendünndarm u. Uterus von Ratten relaxierend. Diese Wrkg. wird wohl von Ergotoxin, aber nicht von Atropin u. Pilocarpin beeinflußt. (Sei-i-kwai med. J. **52**. Nr. 10. 3. 1933. Tokyo, Dept. Pharmac., Jikei-kwai Med. Coll. [Nach engl. Ausz. ref.]) Mahn.

Ilse Sachs, *Die Wirkung des Ephedrin auf den Ablauf der Urannephritis.* Während sich in einem Teile der Vers.-Reihen bei Meerschweinchen, Kaninchen u. Hunden eine deutliche Wrkg. des *Ephedrins* auf den Ablauf der *Uran*vergiftung beobachten ließ (Wrkg. an der Harnveränderung, am Verh. von Rest-N u. Xanthoproteinrk. u. an der Lebensdauer der Tiere), war in anderen Vers.-Reihen keine deutliche Wrkg. zu erkennen. Über den Zusammenhang zwischen der Ernährungsweise der Tiere, der Urandosis, der zeitlichen Einteilung der Vergiftungsverss., der Applikationsweise des Giftes bestand weder mit dem klin. Verlauf der Vergiftung, noch mit dem anatom. Bilde der Nieren in zahlreichen Verss. eine sichere Gesetzmäßigkeit. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **176**. 248—54. 30/8. 1934. Heidelberg, Medizin. Univ.-Klinik.) Mahn.

Herman Beerman, **George V. Kulchar**, **Donald M. Pillsbury** und **John H. Stokes**, *1,8-Dioxyanthranol als ein Ersatz für Chrysarobin.* Mitteilung über die günstigen Erfolge bei der Behandlung von 50 zum Teil schon sehr alten Fällen von Psoriasis mit *1,8-Dioxyanthranol.* Auch bei fungösen Infektionen der Haut (Alopecia areata, Pityriasis rosea, Sykosis barbae u. seborrhoed. Prozessen) wurden durch die Behandlung mit 1,8-Dioxyanthranol sehr gute Erfolge erzielt. Vf. sieht nach diesen Ergebnissen in dem 1,8-Dioxyanthranol einen sehr vorzüglichen Ersatz für Chrysarobin. (J. Amer. med. Ass. **104**. 26—29. 5/1. 1935. Philadelphia u. San Francisco.) Mahn.

J. G. Schnedorf und **A. C. Ivy**, *Wirkung von Methylhistamin und Oxyäthylglyoxalin auf die Magensaftsekretion und den Blutdruck des Hundes. Methylhistamin* übt auf die Magensaftsekretion u. den Blutdruck den gleichen Einfluß wie *Histamin* aus; *Oxyäthylglyoxalin* ist ohne Einfluß auf diese Funktionen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **32**. 777—78. Febr. 1935. Chicago, Northwestern Univ., Dep. of Physiology and Pharmacology.) H. Wolff.

Richard Frank, Leo Zimmerman und **Heinrich Necheles**, *Wirkung von Eserin und Acetylcholin auf die gastro-intestinale Motilität bei normalen Hunden.* Während *Eserin* in intramuskulären Dosen von 1 mg u. weniger nicht mit Regelmäßigkeit die Magendarmperistaltik anregt, führt die Kombination von 1 mg Eserin u. 0,25 mg Acetylcholin zur Anregung der Peristaltik. Es handelt sich hierbei um eine echte Kombinationswrkg. u. nicht nur um den bekannten hemmenden Effekt des Eserins auf die das Acetylcholin sonst schnell spaltende Esterase. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **32**. 686—89. Febr. 1935. Chicago, Michael Reese Hosp.) H. WOLFF.

I. Tominaga, *Wirkung des Papaverinhydrochlorids und des Natriumnitrits auf die durchströmte isolierte, insbesondere durch Histamin gestörte Kaninchenlunge.* Nach Zuführung von Papaverin kommt es beim Lungenpräparat nach anfänglicher Verminderung zu einer deutlichen Vermehrung der Zuflußmenge. Natriumnitrit hat entgegengesetzten Effekt. In beiden Fällen kommt es zu einer Gewichtszunahme des Lungenpräparates, die nach Natriumnitrit sogar hochgradig ist. Die Atemkurve ist nach Papaverin unverändert, nach Natriumnitrit verkleinert. Die nach Histamin auftretenden Zirkulationsstörungen in der Lunge werden durch Papaverin gehemmt, durch das Nitrit beschleunigt. An der durch Adrenalin im Zustande der Gefäßverengung befindlichen Lunge bewirken Papaverin u. das Nitrit keine Verminderung der Zuflußmenge. (Fol. endocrinol. japon. **10**. 57—58. 20/9. 1934. Kyoto, Univ., I. Med. Klin. [Nach dtsch. Ausz. ref.]) WAD.

J. Bailey Carter und **Eugene F. Traut**, *Chinidin und Strychnin bei der Behandlung von Extrasystolen.* Günstige Erfolge durch kombinierte Anwendung von *Chinidin* u. *Strychnin.* (Amer. J. med. Sci. **189**. 206—15. Febr. 1935. Chicago, Rush Med. College.) H. WOLFF.

H. Kreitmair, *Über Ergoclavin, ein neu entdecktes Mutterkornalkaloid.* (Vgl. C. **1934**. II. 978.) *Ergoclavin*, das von W. KÜSSNER neu entdeckte Mutterkornalkaloid, hat die gleiche qualitative pharmakolog. Wrkg. wie Ergotamin u. Ergotoxin (Hahnenkamm-, Uterusmethode, Prüfung am graviden u. puerperalen Uterus in situ, vasomotor. Umkehr). Ebenso bestehen in quantitativer Hinsicht zwischen den 3 Alkaloiden keine erheblichen Unterschiede. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **176**. 171—80. 30/8. 1934. Darmstadt, Pharmak. Lab. E. MERCK.) MAHN.

Cecil Striker, Samuel Goldblatt, Irwin S. Warm und **D. E. Jackson**, *Klinische Erfahrungen an 300 Fällen bei der Anwendung von Trichloräthylen zur Erzeugung von Analgesie und Narkose.* Gute Erfahrungen. (Current Res. Anesthesia Analgesia **14**. 68—71. März/April 1935. Cincinnati, Ohio.) H. WOLFF.

Desmarest, *Sechshundert Narkosen mit der Kombination von Tribromäthanol und Stickoxydul.* Sehr gute Ergebnisse bei Anwendung von *Avertin* u. N_2O. (Current Res. Anesthesia Analgesia **14**. 59—64. März/April 1935. Paris, Hôpital Ambroise Paré.) H. WOLFF.

Floyd T. Romberger, *Reaktionsweisen und Verlaufsart bei der Cyclopropannarkose.* (Current Res. Anesthesia Analgesia **14**. 65—68. März/April 1935. Lafayette, Ind.) H. WOLFF.

W. Stanley Sykes, *Cyclopropannarkose.* Angabe der genauen Technik der Zufuhr des *Cyclopropan*-O_2-Gemisches aus einem geschlossenen System unter Absorption des CO_2 durch Natronkalk. Günstige Erfahrungen an 13 Fällen. (Brit. Med. J. **1934**. II. 901—02. 17/11. Leeds, General Infirmary.) H. WOLFF.

Ralph M. Waters und **Erwin R. Schmidt**, *Cyclopropannarkose.* Gute Erfahrungen bei über 2000 klin. beobachteten Narkosen mit *Cyclopropan*-O_2-Gemisch, das in geschlossenem System unter Absorption des CO_2 der Atmungsluft durch Natronkalk zugeführt wird. Die O_2-Konz. soll nicht unter 20% sinken. Die *Cyclopropankonzz.* betragen je nach der erforderlichen Narkosentiefe 18—36%. (J. Amer. med. Ass. **103**. 975—83. 29/9. 1934. Madison, Univ. of Wisconsin Medic. School.) H. WOLFF.

E. S. Chellappa, *Evipannatriumnarkose. Eine Studie an 30 Fällen.* Befriedigende Ergebnisse. Bei einem Drittel der Fälle wurden Erregungszustände beim Erwachen beobachtet. (Indian med. Gaz. **69**. 685—86. Dez. 1934. Secunderabad, Edward Memorial Hospital.) H. WOLFF.

Wesley Bourne und **P. E. O'Shaughnessy**, *Tausend Avertinnarkosen.* Gute Erfahrungen. Die ausgedehntere Anwendung der *Avertin*narkose u. die Kombination mit Lokalanästhesie wird empfohlen. Bei der N_2O-Narkose gestattet die Avertin-Basisnarkose, im Gasgemisch einen höheren Prozentsatz an O_2 anzuwenden, als ohne Avertin. Das *Avertin*klysma soll langsam zugeführt werden. (Canad. med. Ass. J. **31**. 276—84. Sept. 1934. Montreal.) H. WOLFF.

Harrison S. Martland, *Kohlenoxydvergiftung.* Übersichtsvortrag. (J. Amer. med. Ass. **103**. 643—47. 1/9. 1934. Newark, N. J.) H. WOLFF.

T. Campbell Goodwin, *Bleivergiftung. Bericht über einen Fall im Kindesalter mit ausgedehnter peripherer Neuritis.* Die Ätiologie der schweren ausgedehnten peripheren Neuritis wurde bei der Obduktion durch den spektrograph. Pb-Nachweis in den Knochen endgültig geklärt, nachdem die Aufmerksamkeit auf diese Möglichkeit durch die abnorme Schattentiefe der Epiphysenlinien der langen Röhrenknochen gelenkt worden war. Es fand sich basophile Tüpfelung der Erythrocyten. Die nachträglich ergänzte Anamnese ergab, daß das Kind Pb-haltige Farbe per os aufgenommen hatte. (Bull. Johns Hopkins Hosp. **55**. 347—56. Nov. 1934. Baltimore, Johns Hopkins Hospital, Harriet Lane Home and Dep. of Pediatrics.) H. WOLFF.

F. Schoofs, *Die Giftigkeit des Calciumcyanamids.* Die allgemeinen Gesundheitsschädigungen, die beim Arbeiten mit Kalkstickstoff, außer den spezif. lokal reizenden Wrkgg. des Cyanamids, beobachtet werden, können durch flüchtige Stoffe verursacht werden, die bei Einw. feuchter Luft bei saurer Rk. entstehen, wie aus entsprechenden Laboratoriumsverss. hervorgeht; in Betracht kommen NH_3, PH_3, evtl. auch HCN u. H_2S. (J. State Med. **43**. 116—18. Febr. 1935. Lige.) H. WOLFF.

R. Massière und **G. Beaumont**, *Beitrag zur Physiologie der Behandlung der Barbituratvergiftungen.* Die Wrkg. des Strychnins als Gegengift bei Barbitursäurevergiftung ist nicht als ein Fall von strengem Antagonismus aufzufassen; lediglich hinsichtlich der Wrkg. auf das Atemzentrum scheint ein echter Antagonismus vorzuliegen. Auf Grund von Tierverss. mit Strychnin-Barbituratgemischen wird die Anschauung vertreten, daß es sich bei der Wechselwrkg. zwischen den beiden Giften um ein Adsorptionsphänomen handelt, das in Parallele zu Erscheinungen bei der Rk. Toxin-Antitoxin gesetzt wird. Diese Auffassung erklärt auch die Tatsache, daß es nie gelingt, durch Zusatz einer gewissen Strychninmenge eine gegebene Barbituratdosis vollkommen zu neutralisieren. (Presse méd. **43**. 4—7. 2/1. 1935. Bordeaux.) H. WOLFF.

C. G. Santesson, *Pfeilgiftstudien.* Das Pfeilgift eines Zwergvolkes aus Zentralafrika wurde untersucht: Die Wrkg. des Giftes ist nach den Verss. an R. temporaria typ. für die Gifte der Digitalis-Strophanthusreihe. Anschließend wurden 2 Pfeilgifte aus Celebes an Fröschen u. Mäusen pharmakolog. untersucht. Wahrscheinlich liegt hier ein glykosid. Gift vor. Danach wurde die Giftigkeit des Celebespfeilgiftes mit der Toxizität reinen Antiarins verglichen, da es möglich ist, daß das Celebesgift von Antiaris toxicaria Lesch. herrührt. (Skand. Arch. Physiol. **70**. 102—25. Okt. 1934. Stockholm, Pharmak. Abt. Karolin. medico-chirurg. Inst.) MAHN.

L. Delherm, A. Gajdos et M. Gajdos, L'Histamine. Pharmacodynamie. Mode d'action sur l'organisme. Méthodes d'utilisation. Indications thérapeutiques. Paris: Vigot frères 1935. (144 S.) 20 fr.

F. Pharmazie. Desinfektion.

E. Defrance, *Über Kästchen für Ovula.* Beschreibung einiger im Handel befindlicher Kästchen für Ovula, Zäpfchen u. Stäbchen, welche die C. **1935**. I. 1585 beschriebenen Nachteile vermeiden. (J. Pharmac. Belgique **17**. 117—18. 17/2. 1935.) DEGNER.

E. V. Christensen, *„Oxykin"-Tabletten DAK.* Angabe der Zus. von *Oxychinolintabletten*, die auf Grund von Verss. von J. H. LEUNBACH nach einer verbesserten Vorschrift dargestellt worden waren. (Arch. Pharmac. og Chem. **42** (92). 147. 16/3. 1935. Kontrollab. d. Apothekervereinigung Dänemarks.) E. MAYER.

F. Wokes, *Biochemie in ihrer Anwendung auf die Pharmazie.* I. *Das Verschreiben von Spezialitäten.* II. *Die gegenwärtige Lage und zukünftige Möglichkeiten.* (Pharmac. J. **134**. ([4] 80.) 173. 211—12. 23/2. 1935.) DEGNER.

A. Kuhn, *Kolloidchemie, Homöopathie und Medizin.* Übersicht über Zusammenhänge zwischen den 3 genannten Gebieten. Beweise für die Erhöhung der biol. Wrkg. durch homöopath. Verreibung. Beispiele für kolloidchem. Vorgänge in Physiologie u. Pathologie. (Chemiker-Ztg. **59**. 85—86. 106—08. 2/2. 1935. Dresden-Radebeul.) DEGN.

Konrad Schulze, *Das neue homöopathische Arzneibuch, seine Herstellungs- und Prüfungsmethoden.* (Vgl. C. **1935**. I. 1897.) Besprechung. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **76**. 114—18. 21/2. 1935. Berlin.) DEGNER.

Robert S. Fuqua, *Die Ex-tempore-Bereitung von Kochsalz- und Glucoselösungen für intravenöse Anwendung.* Ratschläge bzgl. Qualität u. Aufbewahrung der Chemikalien, App., W., Filtration, Sterilisation, Aufbewahrung u. Konservierungsmittel. Einzelheiten im Original. (J. Amer. pharmac. Ass. **23**. 908—12. Sept. 1934. Baltimore, Md., Johns Hopkins Hospital.) DEGNER.

E. Collard, *Eine neue Fälschung des Cocains.* Beschreibung einer Fälschung von Cocain mit *Anästhesin.* Dieses wurde auf Grund seiner Unlöslichkeit in W. isoliert, durch Sublimation u. Benzoesäureabspaltung beim Erhitzen, durch N-Geh. u. F. identifiziert. Die Auffindung dieser Fälschung wird dadurch erschwert, daß der Pikratnd. des Anästhesins dem des Cocains zum Verwechseln ähnlich ist. (J. Pharmac. Chim. [8] **21** (127). 57—60. 16/1. 1935. Straßburg, Pharm. Fak.) DEGNER.

Aufrecht, *Über Regenerationssalz „Radium das Leben".* Das Regenerationssalz „Radium das Leben" erwies sich als Mischung von 20,0% $NaHCO_3$, 55,5% Na_2SO_4; 12,0% $MgSO_4$; 10,0% NaCl; 1,75% KCl; 0,45% Natriumphosphat; 0,11% Li_2CO_3; 0,17% Fe_2O_3; 0,02% SiO_2. Differenzen gegenüber der Deklaration bestanden hinsichtlich des Geh. an Mg, Li, Fe u. Ra, welches in einer 10%ig. Lsg. nicht nachgewiesen werden konnte. (Pharmaz. Ztg. **79**. 1156. 14/11. 1934.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Humaven* (PHARM. HANDELSGES. M. B. H., Düsseldorf): Nervenberuhigungsmittel aus Rohsaft von frisch gekeimtem Hafer u. Chlorophyll aus Spinat, sowie aus Fluidextrakt von Hopfen, Baldrian u. Piscidiarinde. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **76**. 104—06. 14/2. 1935.) HARMS.

—, *Neu eingeführte Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Pernocton per os* = Pernocton-Tabletten. — *Proviron* (C. **1935**. I. 2213): Die Hahnenkammeinheit, nach der standardisiert wurde, ist diejenige Menge männlichen Sexualhormons, die bei mindestens 2 von 3 auf konstante Kammgröße geprüften Kapaunen, an 2 Tagen injiziert, am 3. oder 4. Tag eine Zunahme der Kammfläche um 20% gewährleistet. (Dtsch. med. Wschr. **61**. 345—47. 1/3. 1935.) HARMS.

K. Handke, *Zur Bestimmung des Kresolgehaltes von Kresolseifenlösungen.* Falls bei dem C. **1934**. II. 3656 ref. Verf. das Kassiakölbchen genau 100 ccm faßt, setzt man dem Filtrat 15 g W. u. 20 g zerriebenes NaCl zu (statt 25 bzw. 30 g). Das Verf. gibt zusammen mit der Fettsäure- u. Rohkresolbest. nach SCHMATOLLA (Pharmaz. Ztg. **64** [1919]. 670) einen guten Überblick über die Zus. der Probe. Es ist in gleicher Weise anwendbar auf Prodd., deren Seifen statt aus Leinöl aus anderen Ölen, Tranen oder Fetten bereitet wurden, u., unter Zusatz von 5 ccm Bzn. vor der HCl, mit annähernder Genauigkeit auch auf Chlorkresolseifenlsgg., wenn „n. Seifen" zur Herst. verwendet wurden, nicht dagegen bei Ggw. von Fettsäuren aus Ricinusöl u. ihren Derivv. Verf. bei Harzseifen-Lsgg.: 30 g 20%ig. Pb-Acetatlsg., 50 g 15%ig. NaOH-Lsg. u. 20 g W. mit 20 g Probe 1 Min. schütteln, in 60 g Filtrat im Kassiakölbchen 20 g $NaNO_3$ lösen, 20 g 25%ig. HNO_3 zusetzen, weiter wie l. c. am Schluß. (Dtsch. Apotheker-Ztg. **50**. 335. 2/3. 1935. Hageda.) DEGNER.

Georges Denigès, *Colorimetrische Mikrobestimmung des Coffeins.* Die Chlf.-Lsg. des Coffeins wird vorsichtig trocken gedampft, der Rückstand mit 6 Tropfen k. gesätt. Br-W. u. mit etwas n. HCl versetzt. Unter ständigem Rühren dampft man nochmals vorsichtig zur Trockne u. fährt mit dem Erwärmen fort bis zur Bldg. eines einheitlich orangeroten Rückstands. Die wss. Lsg. dieses Rückstandes kann bereits zur colorimetr. Best. verwandt werden, doch sind die Ergebnisse weniger genau als die nach folgendem Verf. erhaltenen: Zu dem Rückstand fügt man in den Tiegel 10 ccm W. u. 1 Tropfen 5%ig. Hg-Acetatlsg., rührt bis zum völligen Lösen mit einem Glasstab, überführt die Lsg. in ein Reagensrohr von 12—15 mm Durchmesser u. vergleicht. Statt Hg-Acetat kann man mit gleicher Genauigkeit der Resultate Zn-Acetat verwenden. Die Lsg. ist dann gelb statt granatapfelfarbig gefärbt. Zum Vergleich dienen Reagensgläser mit Lsgg. von 0,1, 0,2, 0,4 usw. bis 12 mg Coffeingeh., die in gleicher Weise vorbehandelt wurden. Erfassungsgrenze 0,1 mg Coffein. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **199**. 1622—23. 26/12. 1934.) ECKSTEIN.

J. Stamm, *Über Wert- und Altersbestimmung der Filixdrogen und -extrakte.* Frische Filixdrogen sind charakterisiert durch einen hohen Geh. an Fett, Wachs u. äth. Ölen u. einen niedrigen Harzgeh. Beim Aufbewahren steigt der Harzgeh. u. sinkt der Fett-Wachsgeh. Das gleichzeitige Ansteigen des Rohfilicingeh. ist nur scheinbar, da durch Zersetzungsprodd. vorgetäuscht. Der Harzgeh. frischer Drogen soll nicht über 6% betragen; er stammt aus braunen, gealterten Pflanzenteilen. Der Rohfilicingeh. kann nicht zur Wertbest. der Droge herangezogen werden, da er auch bei frischen Drogen

stark variiert. Zur Altersbest. der Droge ist der biol. Test (Regenwurm) ungeeignet. (Pharmacia **14**. 271—76. 20/11. 1934. Tartu, Inst. f. Pharmakognosie d. Univ. [Orig.: estn.]) BECKMANN.

Arno Viehoever, *Wertbestimmung von Aloe.* Übersicht über den Stand der chem. u. physiol. Wertbest.-Verff. u. ihre Anwendbarkeit auf verschiedene Aloesorten u. deren Bestandteile. Eigene Arbeiten mit Daphnien als Testobjekt ergaben folgendes: Curaçao-Aloe ist am stärksten purgativ wirksam, ihr von Aloin bis auf 2% befreiter Rückstand ist fast ebenso wirksam; das Aloin ist weniger wirksam, aber stark tox. für die Nieren, welche bei längerem Gebrauche rotgefärbt werden; alkal. Lsgg. nehmen beim Stehen etwas an Wirksamkeit zu. Cap-Aloe ist schwächer wirksam als die vorige, etwa gleich wirksam wie Aloin, aber nicht so tox. (Amer. J. Pharmac. **107**. 47—72. Febr. 1935. Philadelphia, Coll. Pharm. Sci.) DEGNER.

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Gegenstände aus Polyvinylalkohol.* Fäden u. andere z. B. in der Chirurgie verwendbare Gegenstände können nicht nur aus Polyvinylalkohol, sondern auch aus dessen Estern, Äthern u. anderen Abkömmlingen, z. B. Estern der Polyacrylsäure oder des Polystyrols hergestellt werden. (**F. P. 44 015** vom 16/10. 1933, ausg. 26/9. 1934. D. Prior. 17/10. 1932. **Zus zu F. P. 732 895; C. 1933. I. 1322.**) HORN.

W. J. Bush & Co., **Herbert Ward Vernon** und **Percy Claude Cameron Isherwood**, Hackney, England, *Herstellung von Jodalkylalkylenäthern.* Man läßt auf *Oxyalkylalkylenäther* PJ_3 oder roten P u. J einwirken, erhitzt noch einige Zeit am Rückflußkühler, filtriert, wäscht mit Alkali u. dest. unter vermindertem Druck. — Die Prodd., namentlich der *Jodäthylallyläther* (Kp.$_{760}$ 155—165°), sollen in der Therapie verwendet werden. (**E. P. 404 687** vom 13/7. 1932, ausg. 15/2. 1934.) PROBST

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, *Herstellung einer stabilen und sterilisierbaren öligen Lösung des di- und tri-α-n-butylthiolaurinsauren Wismuts.* — Man löst 57,6 g *α-Butylthiolaurinsäure* (I) (erhalten durch Verseifung des entsprechenden Äthylesters) in einem Gemisch von 300 ccm n-NaOH u. 450 g Glycerin. Die erhaltene Lsg. wird mit einer Lsg. von 48,5 g *Bi-Nitrat* in 50 ccm W. u. 70 g Glycerin versetzt. Das entstehende Bi-Salz wird mit Bzn. extrahiert, worauf Olivenöl zugegeben u. das Bzn. abdest. wird. Man erhält eine ölige Lsg. des *di-α-n-butylthiolaurinsauren Bi.* Bei Verwendung von 86,4 g I wird unter denselben Bedingungen das *tri-α-n-butylthiolaurinsaure Bi* erhalten. Vgl. F. P. 752 768; C. **1934**. I. 574. (**Schwz. PP. 169 590** u. **169 591** vom 11/4. 1933, ausg. 16/8. 1934. E. Prior. 2/5. 1932.) M. F. MÜLLER.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, *Herstellung von N-Phenyl-N',N'-diäthyl-β,β-dimethylpropylendiamin.* Man behandelt (*γ-Diäthylamino-β,β-dimethylpropyliden*)-*anilin* (I) mit Red.-Mitteln. Z. B. löst man I in der 10-fachen Menge Ä. u. schüttelt mit H_2 in Ggw. von Pd, oder man löst 20 g I in 200 g Methanol u. kocht mit 12 g Mg unter Rückfluß. Das erhaltene *N-Phenyl-N',N'-diäthyl-β,β-dimethylpropylendiamin* vom Kp.$_{18}$ 165° (F. des Pikrats 97°) ist ll. in organ. Lösungsmm. außer PAe. u. wird für *pharmazeut.* Zwecke verwendet. (**Schwz. P. 168 878** vom 29/5. 1933, ausg. 16/7. 1934. D. Prior. 11/7. 1932.) NOUVEL.

Harold H. Fries, New York, N. Y., übert. von: **Fritz E. Stockelbach**, Montclair, N. J., V. St. A., *Alkylierung von Phenolen.* Man erhitzt 300 g *m-Kresol* mit 2250 g *tert.-Butylalkohol* in Ggw. von 2250 g $ZnCl_2$ 2—3 Stdn. unter Rühren. Das Rk.-Prod. besteht aus *1-Methyl-4-tert.-butyl-3-oxybenzol.* Dieses tritt in einer haltbaren Form vom F. 23,1° u. in einer unbeständigen Form vom F. 34—35° auf. Beide haben den Kp. 255 bis 257°. — In gleicher Weise erhält man mit *tert.-Amylalkohol* das *1-Methyl-4-tert.-amyl-3-oxybenzol* vom Kp. 254—256°. Die Verbb. werden als *germicide* Mittel verwendet. (**A. P. 1 982 180** vom 30/10. 1931, ausg. 27/11. 1934.) NOUVEL.

Regents of the University of Michigan, übert. von: **Frederick F. Blicke**, Ann Arbor, Mich., V. St. A., *Herstellung von Halogenalkylphenolen.* p-Alkylphenole mit mehr als 2 C-Atomen im Alkylrest werden mit SO_3HCl behandelt. Auf diese Weise sind erhältlich: *4-n-Propyl-*, *4-n-Butyl-*, *4-n-Amyl-*, *4-n-Hexyl-* u. *4-n-Heptyl-2-chlorphenol* sowie *4-n-Heptyl-2,6-dichlorphenol.* Über die Kpp., FF. der α-Naphtholate u. Phenolkoeff. vgl. J. Amer. pharmac. Ass. **22**. 1090—92; C. **1934**. I. 1642. Die Verbb. dienen als *germicide* Mittel. (**A. P. 1 980 966** vom 28/2. 1933, ausg. 13/11. 1934.) NOUV.

Sharp & Dohme Inc., Philadelphia, Pa., übert. von: **Treat Baldwin Johnson**, Bethany, Conn., V. St. A., *Herstellung von Oxydiarylsulfiden.* Man diazotiert methoxy-

substituierte aromat. Amine, kuppelt mit einem Thiophenolat, säuert an u. spaltet aus dem entstandenen Methoxydiarylsulfid die Methylgruppe durch Erwärmen mit HBr in Eg. ab. Man erhält aus *p-Anisidin* (I) u. *Thiophenol* (II) das *4-Oxydiphenylsulfid* vom F. 50—51° u. Kp.$_4$ 168—172°, aus *o-Anisidin* u. II das *2-Oxydiphenylsulfid* vom Kp.$_4$ 138—140° u. aus I u. *p-Thiokresol* das *4-Oxy-4'-methyldiphenylsulfid* vom F. 67—68° u. Kp.$_3$ 178—180°. Die Verbb. sind ll. in A., Ä. u. Bzl., wl. in W. u. PAe. u. haben *germicide* Eigg. (**A. P. 1 976 732** vom 10/3. 1928, ausg. 16/10. 1934.) NOUVEL.

Walter Kruse und **Maximilian Johann Fischer**, Deutschland, *Desinfizieren und Sterilisieren.* Um die Wrkg. oligodynam. Metalle z. B. von Ag zu verstärken, benutzt man diese als Anode in einer elektrolyt. Zelle. Als Elektrolyt wird z. B. Na_2CO_3 oder eine physiol. NaCl-Lsg. verwendet. Benutzt man Elektroden aus Pt oder KRUPPschem Metall, so muß der Elektrolyt verd. sein u. außerdem Cl-Ionen enthalten. Sollen chirurg. Instrumente u. dgl. sterilisiert werden, so können diese direkt als Anoden benutzt werden. (**F. P. 760 799** vom 4/8. 1933, ausg. 2/3. 1934.) HORN.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., *Desinfizieren und Konservieren.* Man verwendet Amine oder NH_3-Verbb., die wenigstens ein höhermolekulares, gegebenenfalls substituiertes u./oder durch andere Atome unterbrochenes aliphat. KW-stoffradikal an den N gebunden enthalten. — Geeignete Verbb. sind: n-Octylamin, β-Äthylhexylamin, n-Octyldiäthylamin, Dodecylamin, Dodecyläthylamin, Dodecyldiäthylamin, Didodecylamin, Octodecylamin, Oleylamin, Trimethyldodecylammoniumbromid, Trimethyldodecylammoniumrhodanid u. a. (**N. P. 54 738** vom 7/4. 1934, ausg. 31/12. 1934. Schwz. Prior. 13/4. 1933.) DREWS.

Fritz Feigl, Österreich, *Herstellung von desinfizierenden Stoffen.* Man läßt Ag-Verbb. in Ggw. von Alkalien auf Verbb. solcher Metalle einwirken, die in verschiedenen Valenzen vorkommen. Man läßt z. B. $AgNO_3$ auf $Mn(NO_3)_2$ in alkal. Lsg. einwirken u. wäscht den Nd. aus. Die Ag-Verb. soll in feinster Verteilung vorliegen. Der Nd. kann auch auf Trägerstoffen erzeugt werden. (**F. P. 773 242** vom 14/5. 1934, ausg. 14/11. 1934. Oe. Prior. 15/5. 1933.) HORN.

Wallace & Tiernan Products, Inc., V. St. A., *Sterilisiermittel* bestehend aus dem Einw.-Prod. einer neutralen k. NaOCl-Lsg. auf ein Biscarbamidinchlorhydrat. (**A. P. 1 958 370** vom 7/8. 1933, ausg. 8/5. 1934. **F. P. 765 611** vom 4/9. 1933, ausg. 13/6. 1934. A. Priorr. 8/9. 1932 u. 7/8. 1933.) KITTLER.

Marshall Field & Co., übert. von: **Warner F. Wilhelm**, Chicago, Ill., V. St. A., *Chloraminpräparate.* Granuliertes oder gepulvertes Chloramin wird mit einer Schutzschicht von Natriumstearat überzogen. Dieses wird in Chlf. unter Zusatz geringer Mengen Na_2CO_3 oder in einem anderen Lösungsm. gel. u. über das Chloramin, das sich z. B. in einer rotierenden Trommel befindet, versprüht. (**A. P. 1 950 956** vom 19/10. 1931, ausg. 13/3. 1934.) HORN.

G. Analyse. Laboratorium.

L. Fresenius, *Entwicklung und Aufgaben der analytischen Chemie.* Kurzer Bericht über das, was seit Begründung der „Ztschr. f. analyt. Chem." 1862 auf analyt. Gebiet erreicht worden ist, u. welche Aufgaben noch zu lösen sind. (Z. analyt. Chem. **100.** 1—6. 1935. Wiesbaden.) ECKSTEIN.

—, *Die Spezifizierung chemischer Reagenzien. Einige Probleme für den Hersteller von Feinchemikalien.* Ausführliche Übersicht über die Art der Reinheitsprüfung verschiedenster Reagenzien, von Schwermetallsalzen, reinem Ä., organ. Lösungsmm. für biolog. Präparate u. Indicatoren. (Chem. Age **32.** 69—70. 26/1. 1935.) ECKSTEIN.

H. V. A. Briscoe und **A. R. Lowe**, *Die Herstellung von Glasfritten im Laboratorium.* Zur Herst. poröser Glasfrittenplatten wird Pyrexglas gepulvert, gesiebt (60 Maschen) u. mit HCl ausgekocht; die feinen Anteile werden durch wiederholtes Waschen entfernt. Nach dem Trocknen auf einer Tonplatte wird das Pulver mit sehr wenig Wasserglas befeuchtet (ca. 0,05 ccm für 3—4 g Glaspulver; den richtigen Prozentsatz muß die Erfahrung lehren). Mit einem Korkbohrer u. dazu passendem Stempel wird unter kräftigem Druck eine Platte ausgestanzt, die auf einem Holzkohlenblock vorgesintert wird u. dann in ein passendes Rohr eingeschmolzen werden kann, nachdem sie in W. ausgekocht wurde. (J. chem. Soc. London **1934.** 1379—80. Sept.) REUSCH.

Hans Barsch, *Ein neuer Sulfierkolben.* Auf den Sulfierkolben ist ein 100 ccm fassender graduierter Hals aufgesetzt, der gestattet, den nach der Sulfonierung des Bzl. in Bzl.-Bzn.Gemischen überstehenden Bzn.-Anteil direkt abzulesen. Aus der Differenz 100-Vol. Bzn. ergibt sich der %-Geh. Bzl. im Gemisch. (Z. analyt. Chem. **100**. 280—81. 1935.) ECKSTEIN.

—, *Der Apparat Weboba zur Darstellung von einfach und doppelt destilliertem Wasser.* Der ausführlich beschriebene u. abgebildete App. besteht ganz aus Pyrexglas, ist mit automat. Zuführung vorgewärmten W. versehen, liefert 1250—1350 ccm/Stde., verbraucht dafür etwa 25 Liter Kühlwasser u. ist in der Handhabung sehr einfach. Das entfallende W. ist CO_2-frei. (Documentat. sci. **3**. 319—23. Dez. 1934.) ECKSTEIN.

D. M. Tolstoi, *Eine neue Methodik der Untersuchung der Plastizität hochkonzentrierter disperser Systeme.* Vorl. Mitt. (Vgl. C. **1934**. II. 580.) An konz. Kaolinsuspensionen wird die Fließfestigkeit mit einem App. untersucht, dessen koaxiale Zylinder durch Einschneiden von Gewinden an den einander zugekehrten Flächen aufgerauht sind; der innere Zylinder wird durch ein angehängtes Gewicht abwärts bewegt. Bei den angewandten geringen Geschwindigkeiten ($< 4 \cdot 10^{-4}$ cm/sec) zeigen die konz. Suspensionen erhebliche Abweichungen von der Theorie von BINGHAM. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 548—56. 1934. Moskau, Inst. f. angew. Mineralogie, Physikal.-chem. Sektor.) R. K. MÜLLER.

A. G. Passynski und **A. I. Rabinowitsch**, *Zur Viscosimetrie hochviscoser lyophiler Kolloide.* II. *Anwendung von Viscosimetern, die auf dem Stokesschen Gesetz beruhen.* (I. vgl. C. **1934**. I. 3886.) Vff. untersuchen die Grundlagen der Viscosimetrie mit Kugel-, Luftblasen- u. Zentrifugenviscosimetern u. stellen vergleichende Verss. mit Ricinusöl u. mit Nitrocelluloselsgg. an. Der Geschwindigkeitsgradient G bei der Kugelfallmethode ergibt sich am einfachsten aus der in der Zeit t (sec) von der Kugel zurückgelegten Fallstrecke S (cm) bei Rohrradius R u. Kugelradius r nach: $G = S/(R - r)\,t$, bzw. $G = K/t$. Unterschiede in Messungen mit Capillar- u. Kugelfallviscosimetern zeigen sich vor allem in den Geschwindigkeitsgradienten. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 521—33. 1934. Moskau, Physikal.-chem. KARPOW-Inst. Koll.-chem. Abt.) R. K. MÜLLER.

C. R. Bury, *Eichung eines Ostwald-Viscosimeters.* Die Fehlermöglichkeiten verschiedener Methoden zur Eichung eines Viscosimeters werden diskutiert u. nach einem vom Vf. vorgeschlagenen Verf. vermieden; die genaue Ermittlung der für das Instrument charakterist. Konstanten erfolgt durch Best. der Ausflußzeiten bei verschiedenen äußeren Drucken. Rechnungsbeispiel im Original. (J. chem. Soc. London **1934**. 1380—82. Sept. Aberystwith, EDWARD DAVIES Chem. Labor., Univ. College of Wales.) REUSCH.

P. Cohen Henriquez, *Dipolapparatur für Chemiker.* Vf. beschreibt eine einfach zu handhabende Apparatur, mit der kleine DE.-Differenzen mit großer Genauigkeit gemessen werden können. Die Apparatur, die von KIPP u. ZONEN hergestellt wird, dient in erster Linie zur Best. von Dipolmomenten mit geringen Substanzmengen, sie ist aber auch für eine Anzahl anderer Aufgaben (Messung der Rk.-Geschwindigkeit, Analyse binärer Gemische usw.) brauchbar. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**. ([4] 16.) 327—33. 15/3. 1935. Delft, Holland, Techn. Hochschule, Lab. für techn. Physik.) THEIL.

E. F. Titow und **K. K. Chljustowa**, *Die mechanische Meßmethode der magnetischen Sättigung.* Verwertung des Dynamometers von AKULOW u. BRJUCHATOW zur Best. der magnet. Sättigung von Stahllegierungen. Angabe der Berechnungsmethode. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **3**. 340—41. 1934.) HOCHSTEIN.

W. B. Coutts, *Optische Instrumente.* Der Vf. weist auf eine Anzahl neuer Instrumente für opt. Unterss. hin (opt. Winkelmesser, Glasdickenmesser, neuer Quarzspektrograph für den Bereich 10 000—2100 Å, Konturenprojektor, ein „Drei-Richtungen-Introskop" zur inneren Unters. von Öltrommeln usw., ein „Inclinometer" zur Prüfung von Bohrlöchern, neue Mikroskope, Teleskope, Binoculare, eine Dreifarbenkamera mit nur einer Linse, Ophthalmometer usw.). (J. sci. Instruments **12**. 56—59. Febr. 1935.) ZEISE.

—, *Die Anwendung der Spektroskopie auf chemische Probleme. Ihre bisherigen Leistungen und ihre Möglichkeiten.* In einer kurzen Übersicht werden gestreift: Anregungsmöglichkeiten der Spektren für die Emissionsspektralanalyse, „letzte Linien", Methode der „homologen Paare", logarithm. Sektormethode, Identifizierung u. quantitative Best. von Bzl., Anthracen, . . . in Mischung mit Alkoholen u. Paraffinen, von

Alkaloiden, Vitaminen u. Hormonen mittels der Absorptionsspektren u. der Ramaneffekt. (Chem. Age **32**. 47—48. 19/1. 1935.) WINKLER.

Thomas L. Tippell, *Die Spektralanalyse bei der Herstellung reiner Substanzen.* Geschichtlicher Überblick der Spektral- u. der spektrograph. Analyse, ihre Vorzüge u. Anwendungsmöglichkeiten. (Chem. Age **32**. 74—75. 26/1. 1935.) ECKSTEIN.

A. Karsten, *Eine vereinfachte Apparatur für die Fluorescenzanalyse.* Beschreibung eines neuen Modelles der QUARZLAMPEN-GES. HANAU, bei dem statt der fl. Hg-Elektroden feste, aktivierte Metallelektroden verwendet werden. An die Stelle von Quarzglas u. Dunkelfilterglas tritt bei dieser Lampe ein Dunkeluviolglasrohr. Die Zündung erfolgt durch Schalterdrehung. Die Lampe mit der als Lichtschutz dienenden halbkugelförmigen Kappe kann über das zu bestrahlende Objekt gestülpt werden. Zur Beobachtung u. für photograph. Aufnahme sind in der Kappe 2 Öffnungen vorgesehen. (Zement **24**. 158—59. 14/3. 1935.) KUTZELNIGG.

Alfred Davidsohn, *Ein neues Titriergefäß.* Am Boden eines Glaskolbens wird ein Glasrohr um etwa $^1/_3$ des Kolbenbodens waagerecht herumgelegt, die beiden Enden des Glasrohres werden schräg trichterförmig in die Kolbenwand eingeschmolzen. Abb. im Original. Diese Ausführung ermöglicht, den Farbumschlag beim Titrieren dunkel gefärbter Stoffe sofort zu erkennen. (Seifensieder-Ztg. **62**. 217—18. 13/3. 1935. Berlin-Schöneberg.) NEU.

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Richard Lucas, *Die Katalyse in der angewandten Chemie. Die Katalyse in Analyse und Betriebskontrolle.* (Vgl. C. **1934**. II. 393, 3900.) Literaturübersicht über die Anwendung von Katalysatoren in der analyt. Chemie, besonders behandelt werden Edelmetalle als Katalysatoren, katalyt. Oxydation von CO u. CH_4, Katalyse in der Maßanalyse, beim Nachweis von Stoffen in Spuren u. bei der Elementaranalyse, reaktionsverzögernde Katalysatoren. (Chemiker-Ztg. **58**. 889—92. 3/11. 1934. Mannheim.) J. SCHMIDT.

A. Lottermoser und **Walter Lorenz**, *Über eine Verbesserung der Mohrschen Titration durch Änderung der Niederschlagsform des Chlorsilbers.* Vff. stellten durch Verss. fest, daß durch einen Zusatz von 5—10 ccm 0,1%ig. Agar-Agarlsg. die Titration auch von konz. Chloridlsgg. sehr genau durchführbar ist. Der Agarzusatz verhindert die sonst störende Zusammenballung des AgCl-Nd. (Kolloid-Z. **68**. 201—03. 1934. Dresden, Sächs. Techn. Hochschule.) ECKSTEIN.

Béla Groák, *Permanganatoxydation in der Jodmikromethodik.* Die Best. sehr kleiner J-Mengen in organ. Substanzen gestaltet sich folgendermaßen: 1. Veraschung des Materials, 2. Extraktion des nach der Veraschung anorgan. vorliegenden J, 3. Oxydation des extrahierten J zu Jodat, 4. maßanalyt. oder colorimetr. Best. des Jodats. Zur Oxydation (3.) wird fast ausschließlich die WINKLERsche Methode der Cl- oder Br-Oxydation angewandt. Wegen der diesen Verff. anhaftenden Mängel wird vom Vf. eine Methode angegeben, die auf der Oxydation durch alkal. $KMnO_4$-Lsg. beruht. Arbeitsvorschrift: Die mit einem Tropfen K_2CO_3-Lsg. (konz.) u. etwas W. eingedampften A.-Extrakte werden mit 4·0,4 ccm W. in eine HAGEDORN-Röhre (Jenaer Glas) gebracht. Darauf kommt die Röhre 2 Min. lang mit einem kleinen Tropfen n. $KMnO_4$-Lsg. in ein siedendes W.-Bad. Der Inhalt wird darauf mit 3 Tröpfchen H_3PO_4 (D. 1,7) u. einem Tröpfchen 0,5-n. $NaNO_2$-Lsg. versetzt. Nach Zugabe des Nitrits tritt augenblickliche völlige Entfärbung ein. Die Röhrenwand wird mit dem Inhalt gespült, nach 30 Sek. langem Eintauchen in das W.-Bad wird abermals gespült. Zur Zerstörung des überschüssigen Nitrits werden 3 Tröpfchen einer 40%ig. Harnstofflsg. zugegeben u. die Wand nochmals gespült. Nach 60 Sek. langem Eintauchen in das W.-Bad wird abgekühlt, u. nach Zusatz eines KJ-Kryställchens u. eines Tröpfchens Stärkelsg. wird mit 0,001-n. $Na_2S_2O_3$-Lsg. titriert. — Durch Blindanalysen konnte festgestellt werden, daß das gebildete Jodat durch Nitrit nicht angegriffen wird u. daß eine 40%ig. Harnstofflsg. zur Zerstörung des überschüssigen Nitrits am geeignetsten ist. Unter Tröpfchen ist stets ein aus einem sehr spitz ausgezogenen Glasrohr fallender Tropfen zu verstehen. Unter den genannten Bedingungen ergab sich bei Best. von 1—2 γ J, wie sie in etwa 5—10 ccm Blut vorkommen, stets nur insgesamt ein Fehler von weniger als $\pm 4\%$. — Es wird ein kurzes, besonders die Oxydation betreffendes Literaturverzeichnis gegeben. (Biochem. Z. **270**. 291—96. 1934. Budapest, Kgl. ungar. Pazmany Peter-Univ., III. med. Klinik.) WOECKEL.

R. Flatt, *Über die potentiometrische Bestimmung kleinster Jodmengen.* Die auf der Oxydation des Jodids mit K_2CrO_4 zu JCl beruhende potentiometr. Jodidtitration erwies sich als die empfindlichste u. deshalb als besonders geeignet zur J-Best. in biolog. Substanzen. Titrationskurven von Lsgg., die 0,1 mg/l Jodid enthalten, zeigen noch einen gut ausgeprägten Potentialsprung im Äquivalenzpunkt der JCl-Bldg. Durch Verss. konnte festgestellt werden, daß Chloride u. Bromide selbst in großem Überschuß nicht stören. Bei Titration von 1 ccm Lsg. konnten Kurven erhalten werden, die höchstens eine Unsicherheit von $\pm 0{,}05\,\gamma$ Jodid zulassen. Die Lsg. muß absolut frei von störenden oxydierenden oder reduzierenden Fremdsubstanzen gehalten werden. Es muß als ein besonderer Vorzug der vorliegenden Methode bezeichnet werden, daß man die gleiche Lsg. nach Red. des JCl mit überschüssigem $CrCl_2$ in einem besonderen Reduktor (siehe Original) zur Feststellung des Einflusses etwa störender Faktoren noch einmal in der beschriebenen Weise titrieren kann, da im Gegensatz zu den üblichen Verff. keine J-Verbb. bei der Titration zur Verwendung gelangen. Die Titrationsapparatur besteht aus einem kleinen ca. 3 ccm fassenden Becher aus Glas, einem Glasrührer, einer die Staubteilchen abhaltenden Kartonscheibe, einem Pt-Draht als Indicatorelektrode, einer Mikrobürette (siehe nachst. Ref.) u. einer Vergleichselektrode. Die Vergleichselektrode besteht aus einem Hahntrichter mit verd. HCl, in die ein elektrolyt. mit AgCl überzogener Ag-Draht taucht. Die Potentialmessung wurde meist mit einer modifizierten POGGENDORFF-Schaltung vorgenommen. (Helv. chim. Acta **17**. 1494—1513. 1/12. 1934. Mulhouse, Lab. de Chimie minerale de l'École supérieure de Chimie de la Ville de Mulhouse.) WOECKEL.

R. Flatt, *Eine einfache Mikrobürette.* Die beschriebene Mikrobürette wurde zur potentiometr. Best. sehr geringer J-Mengen (siehe vorst. Ref.) verwandt. Sie besteht aus einem U-förmigen Rohr mit einem weiten u. einem capillaren Schenkel, in dem sich über Hg die Titrierfl. befindet. Zur Titration läßt man aus einem gegebenenfalls graduierten Hahntrichter in den weiten Schenkel Hg fließen, wodurch die Titrierlsg. nach oben zu einer Spitze herausgedrückt wird. Die Capillare wird vorher wie üblich geeicht. Die Füllung der Bürette geschieht durch Ansaugen des Hg im weiten Schenkel mit Hilfe einer kleinen Hilfseinrichtung. Vf. empfiehlt als Mikropipetten mit Hg geeichte Capillaren, deren untere Enden zu so feinen Spitzen ausgezogen werden, daß bei senkrechter Stellung nur ein langsames Ausfließen von Fl. stattfinden kann. (Helv. chim. Acta **17**. 1513—16. 1/12. 1934. Mulhouse, Lab. de Chemie minerale de l'École supérieure de Chimie de la Ville de Mulhouse.) WOECKEL.

W. Reppmann, *Tüpfelreaktion zum Arsennachweis mit Hilfe von salzsaurem N-Äthyl-o-oxytetrahydrochinolin (Kairin).* Vf. ändert das Verf. von GUTZEIT (C. **1929**. II. 3166) zur As-Best., indem er an Stelle des o-Oxychinolins Kairin (N-Äthyl-o-oxytetrachinolin) u. anstatt des $FeCl_2$ $FeCl_3$ benutzt. Man bringt einen Tropfen der zu prüfenden Lsg., in der das As als Arsenit [As (V) evtl. vorher nach dem Verf. von SCHULEK u. VILLECZ (C. **1929**. II. 1329) zu As (III) reduzieren] vorliegen muß, auf Filtrierpapier, tüpfelt auf die noch feuchte Stelle konz. HCl u. dann 0,5%ig. wss. Kairinlsg. Nachdem man noch 1 Tropfen 1%ig. $FeCl_3$-Lsg. hinzugetan hat, erhitzt man auf einem Objektträger über sehr kleiner Flamme. Dabei entsteht ein braungelber Fleck. Arsenat, $Sb^{\cdots}$ u. $Bi^{\cdots}$ geben keine ähnlichen Erscheinungen. $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdots}$, $Cr^{\cdots}$, $Co^{\cdot\cdot}$ u. $Ni^{\cdot\cdot}$ stören ebenfalls nicht, im Gegensatz zu $Hg^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ u. $Cu^{\cdot\cdot}$. Erfassungsgrenze: 0,0006 γ As, Grenzkonz.: 0,1 γ/ccm. Die Empfindlichkeit der Rk. ist größer als die der bekannten As-Beststs. Die Zus. der entstehenden Verb. wird noch untersucht. Wenn an Stelle von $FeCl_3$ $K_2Cr_2O_7$, 30%ig. H_2O_2 u. konz. HNO_3 benutzt werden, so erhält man bei $K_2Cr_2O_7$ einen rotbraunen Ring, während die beiden anderen Reagenzien einen ziegelroten Kreis um einen rosaroten Hof hervorrufen. (Z. analyt. Chem. **99**. 180—82. 1934. Rostow, Lab. f. organ. Chem. d. Med. Inst.) WOECKEL.

A. P. Snessarew, *Quantitative spektroskopische Schnellbestimmungsmethode der Metalle.* 1. Mitt. *Lithiumbestimmung.* Das Verf. beruht darauf, daß es für die eine sichtbare Spektrallinie aufweisenden Elemente eine minimale Konz. gibt, bei der die Linie noch wahrzunehmen ist. Eine abgemessene Probe der auf ihren Li-Geh. zu untersuchenden Lsg. wird solange verd. oder eingeengt, bis diese Minimalkonz. C_0 erreicht ist. Die Sichtbarkeitsgrenze der Li-Linie wurde bei 1,0728 γ Li/ccm gefunden. Als Unters.-Gerät dient eine Pt-Spirale von 3—5 Windungen u. von 0,5 mm Drahtdicke, mit der eine gewisse Menge Lsg. entnommen wird, die in einem Abstand von 25 mm von der Kegelspitze der Bunsenflamme getrocknet wird. Dann wird die Spirale bis 1 cm über den inneren, farblosen Kegel der Flamme geführt u. durch das Spektroskop

beobachtet. Die Best. ist einfach u. erfordert wenig Zeit (2—3 Stdn.) bei einer Li-Lsg. u. ca. 8 Stdn. bei einem wl. Material. Eine vorherige Trennung der Elemente braucht nicht stattzufinden. Ein Nachteil der Methode liegt in der Subjektivität der Beurteilung u. der noch verhältnismäßig geringen Genauigkeit. Die quantitative Spektralanalyse läßt sich auch ohne Best. der Minimalkonz. durchführen. Dabei wird als Maß für die Konz. einer Lsg. diejenige minimale Lichtintensität einer vor das Spektroskop gestellten Lichtquelle benutzt, die zur Unsichtbarmachung der Spektrallinie ausreicht. Eine derartige Best. erfordert nur einige Min. Hierüber wird noch berichtet werden. (J. prakt. Chem. [N. F.] **141**. 327—30. 4/12. 1934. Moskau, Lab. d. Vers.-Werkes „A" d. Trustes f. seltene Metalle.) WOECKEL.

Henri Shehyn, *Beitrag zur Siliciumbestimmung in Aluminiumlegierungen.* Von der 10—20% Si enthaltenden Legierung werden 0,5 g in einem Cu-Becher mit 1 g Na_2O_2 u. 2 ccm W. behandelt. Nach Aufhören der stürmischen Rk. verdünnt man mit 12 ccm W., erhitzt 30 Min. lang, führt den Inhalt in ein 400 ccm-Becherglas über, versetzt mit 7 ccm konz. HCl u. fügt 17 ccm 70%ig. $HClO_4$ hinzu (vgl. MEIER u. FLEISCHMANN, C. **1932**. II. 254). Nach Eindampfen bis zum Auftreten weißer Dämpfe wird bei bedecktem Glas noch 15 Min. erhitzt. Die SiO_2 wird mehrmals mit 10%ig. HCl u. h. W. ausgewaschen. Im Filtrat kann Cu, Fe usw. bestimmt werden. Analysendauer 4 Stdn. (Naturaliste Canad. **62** ([3] 6). 13—32. Jan. 1935. Quebec, Univ. Laval.) ECKSTEIN.

Stephen G. Simpson und **Walter C. Schumb**, *Die Selenit-Phosphatmethode zur Zirkonbestimmung in Erzen.* Das Erz wird aufgeschlossen u. Zr, wie in C. **1931**. I. 3490 beschrieben, gefällt. In Ggw. von Th löst man den Nd. in Oxalsäure u. HCl, filtriert das Th-Oxalat ab u. zerstört die überschüssige Oxalsäure durch Eindampfen mit 50 ccm 18-n. H_2SO_4. In Abwesenheit von Th wird der Zr-Selenitnd. in 50 ccm H_2SO_4 gel. In beiden Fällen verd. man auf 200 ccm, filtriert, erwärmt auf 50°, fügt 20 ccm 3%ig. H_2O_2 u. 50 ccm 20%ig. $(NH_4)_2HPO_3$-Lsg. hinzu u. filtriert das Zr-Phosphat ab. Nach Auswaschen mit 5%ig. NH_4NO_3-Lsg. wird vorsichtig geglüht u. der Rückstand als ZrP_2O_7 gewogen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**. 36. 15/1. 1935. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) ECKSTEIN.

Emmanuel Voyatzakis, *Die Anwendung von Kaliumdihydratostannochlorid, $K_2SnCl_4(H_2O)_2$ bei der Eisenbestimmung.* Das von KARANTASSIS u. KAPATOS als Urtitersubstanz für $KMnO_4$ u. J-Lsg. vorgeschlagene $K_2SnCl_4(H_2O)_2$ eignet sich gut dazu, bei der jodometr. Fe-Best. nach PENNY u. WALLACE in der Modifikation von FRESENIUS das $SnCl_2$ zu ersetzen, da es beständig u. leicht darstellbar ist. Darst.: 14,9 g $SnCl_2$ werden in möglichst wenig H_2O gel.; event. unter Zusatz von etwas HCl, wenn die Lsg. nicht klar ist. Dazu gibt man eine möglichst konz. Lsg. von 15,5 g KCl; dann wird langsam abgekühlt u. zur Krystallisation gebracht (event. unter Eindampfen auf dem W.-Bad). Weiße, undurchsichtige, rhomboedr., dipyramidale Krystalle, die an der Luft beständig sind; die Lsg. oxydiert sich allmählich an der Luft. — Zur $Fe^{\cdots}$-Best. wird die stark HCl-saure, kein freies Cl enthaltende $Fe^{\cdots}$-Lsg. mit 2 g $NaHCO_3$ u. einem Überschuß an $K_2SnCl_4(H_2O)_2$ versetzt; nach erfolgter Red. wird das unverbrauchte $K_2SnCl_4(H_2O)_2$ mit $^1/_{10}$-n. J_2 zurücktitriert. (Praktika **9**. 108—11. 1934. [Orig.: griech.; Ausz.: franz.]) HARTNER.

M. Rauch, *Ein Apparat zur genauen Bestimmung des Schwefels in Roheisen und Stahl.* Modifizierter SCHULTE-FRANKE-App. (Documentat. sci. **3**. 279—80. Nov. 1934. Pont-à-Mousson.) ECKSTEIN.

S. S. Muchina und **N. W. Solotarewa**, *Perspektiven der Anwendung der Perchlorsäure bei der Analyse von Spezialstählen.* Angaben über die Verwendung von $HClO_4$ als Oxydationsmittel zur Best. von Cr, Si, Ni u. V in Spezialstählen mit C-Gehh. von ca. 0,3—0,4%, 1,6—14,2% Cr, 0,25—4,6% Si, 6,35% Ni u. 0,38% V. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **3**. 785—86. Sept. 1934.) HOCHSTEIN.

A. Milowidowa und **A. Glasunowa**, *Fehlerquellen bei Phosphorbestimmung in Gußeisen und Stählen.* Fehlerquellen bei der Ausrechnung des P-Geh. bei der P-Best. im Gußeisen u. in Stählen durch Lösen des Phosphormolybdännd. $[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3]$ in NaOH u. Zurücktitrieren des Überschusses derselben mit H_2SO_4 u. zwar sowohl bei der theoret. Ausrechnung des P-Geh., als auch bei der Ausrechnung unter Zugrundelegung von Faktoren, die aus Normen ermittelt sind. Es wird für diejenigen Laboratorien, in denen bzgl. des P-Geh. unterschiedliche u. schwankende Werkstoffe analysiert werden, die Beschaffung von Normalstählen mit verschiedenen P-Gehh. empfohlen.

(Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **3**. 866—67. Sept. 1934. Chem. Lab. des Flugwerkes Moloton.) HOCHSTEIN.

W. G. Funk, *Colorimetrische Manganbestimmung im Gußeisen und Stahl.* Colorimetr. Mn-Best. auf Grund folgender Oxydationsgleichung:
$2\,Mn(NO_3)_2 + 5\,K_2S_2O_8 + 8\,H_2O = 5\,K_2SO_4 + 4\,HNO_3 + 2\,HMnO_4 + 5\,H_2SO_4$. Für diese Rk. dient $AgNO_3$ als Katalysator. Angaben zur Durchführung vorgenannter Mn-Schnellbest. für Gußeisen u. Stahl. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **3**. 698—99. 1934.) HOCHSTEIN.

N. J. Chlopin, *Schnellmethode für elektrometrische Manganbestimmung im Wolframstahl.* Für die elektrometr. Titration von Mn haben sich die beiden Elektrodensysteme Pt-W u. Pt-Carborund (Graphit) als geeignet erwiesen. Die Ag-Persulfat-elektrometr. Methode ist die schnellste u. auch genügend genau bei Mn-Beststt. bis zu 5% in W-Stählen mit bis zu 18,45% W. Die Anwesenheit von bedeutenden Mengen an Cr, Ni u. W beeinträchtigt die elektrometr. Mn-Titration nicht. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **3**. 884—89. Okt. 1934. Labor. d. Werkes Moloton, Perm.) HOCHST.

Suzanne Veil, *Über die Fällung von Zinksalzen durch Alkalichromate in Gegenwart von Gelatine. Trennung des Zinks vom Cadmium.* Tüpfelmethode zur Erkennung von Zn. Die Zn-Salzlsg. u. die Chromatlsg., die ziemlich konz. sein müssen, werden auf eine Gelatineschicht geträufelt. Bei Ggw. von Zn erscheinen charakterist. gefärbte Abscheidungen an den Berührungsstellen. Läßt man die Lsgg. direkt übereinander auf die Gelatineschicht träufeln, so bilden sich Ringe ähnlich den von LIESEGANG beschriebenen. (Bull. Soc. chim. France [5] **1**. 1358—59. Okt. 1934.) ECKSTEIN.

A. Colani, *Bemerkung zu dem Bericht von H. Wunschendorff und P. Valier: Trennung des Nickels von Kobalt mittels Alkaliphosphaten.* (Vgl. C. **1934**. II. 1960). Vf. weist nach, daß die dort beschriebene Methode bereits seit mehr als 30 Jahren bekannt ist. Er lehnt sie ihrer Ungenauigkeit wegen ab u. tritt für das Vorhandensein wesentlich besserer Verff. ein. (Bull. Soc. chim. France [5] **1**. 1478—79. Nov. 1934.) ECK.

H. Wunschendorff und **P. Valier**, *Antwort auf die Kritik von A. Colani.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. wehren sich gegen die Vorwürfe von COLANI, indem sie einmal nicht für sich in Anspruch nehmen, eine neue Methode gefunden zu haben, ferner durch die Angabe, daß sie nur den Rk.-Mechanismus, p_H usw. studieren wollten. Im übrigen stützen sie sich auf FEIGL, BRUNCK u. KOLTHOFF, die gezeigt haben, daß die Dimethylglyoximmethode nicht immer eine einwandfreie Trennung des Ni vom Co gewährleistet. (Bull. Soc. chim. France [5] **1**. 1480. Nov. 1934.) ECKSTEIN.

W. W. Plechner und **J. M. Jarmus**, *Reines Titanoxyd als Titersubstanz bei der volumetrischen Bestimmung des Titans.* Etwa 0,2 g reines TiO_2 (dessen Herst. ausführlich beschrieben wird) werden in ein 250-ccm-Becherglas genau eingewogen, in 20 bis 30 ccm H_2SO_4 u. 10 g $(NH_4)_2SO_4$ unter Kochen gel., abgekühlt, auf 150 ccm verd., im JONES-Reduktor reduziert u. mit $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$ titriert. Indicator NH_4CNS. Auf diese Weise wird die Herst. u. Einstellung einer $KMnO_4$-Lsg. für die Ti-Best. vermieden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**. 447—48. 15/11. 1934. New York, N. Y., Titanium-Pigment-Co.) ECKSTEIN.

Lyman E. Porter, *Die Einbeziehung seltener Metalle in die elementare qualitative Analyse.* II. *Einbeziehung von Titan und Vanadin in die 3. Gruppe.* (I. vgl. C. **1934**. II. 99.) 1. Das Filtrat der 2. Gruppe wird wie üblich mit $(NH_4)_2S$ behandelt, wobei zweckmäßig, um Bldg. des lösl. Ammonsulfovanadats zu vermeiden, etwas mehr NH_3 zugesetzt wird. Das Filtrat dieses Nd. wird mit Eg. angesäuert, aufgekocht u. der etwaige Nd. mit dem ersten vereinigt. Diesen Nd. behandelt man mit 50 ccm n. HCl, filtriert die Sulfide des Ni u. Co ab, dampft das Filtrat auf die Hälfte ein, macht es mit 5-n. NaOH alkal., setzt 10 ccm 3%ig. H_2O_2 oder etwas Na_2O_2 hinzu, kocht 5 Min. auf u. filtriert Fe, Ti u. Mn ab. Cr, V, Al u. Zn bleiben im Filtrat. 2. Zum Ti-Nachweis wird der Nd. in h. verd. HNO_3 u. 2 Tropfen H_2O_2 gel., der H_2O_2-Überschuß ausgekocht, die Lsg. mit NH_3 neutralisiert u. nochmals mit wenig HNO_3 angesäuert. Dann setzt man einen Überschuß einer wss. $BaCO_3$-Suspension zu u. schüttelt gut durch. Ti u. Fe fallen aus, Mn bleibt in Lsg. Der Nd. wird in verd. HCl gel. u. nach Zusatz von 1 g NH_4Cl nochmals mit NH_3 gefällt. Den Ba-freien Nd. löst man in HCl, extrahiert Fe mit Ä. nach ROTHE u. weist Ti colorimetr. nach. Die Ä.-Extraktion kann man vermeiden, wenn man das Fe in Ggw. von H_2O_2 als Phosphat abtrennt. 3. Im Filtrat der Fe-Fällung wird Cr als $PbCrO_4$ nachgewiesen. Das Filtrat hiervon wird mit 2 g NH_4-Acetat versetzt. V fällt vollständig als $Pb_3(VO_4)_2$ aus. Die Rk. gestattet, 0,5 mg V nach Abscheidung von 50 mg K_2CrO_4 nachzuweisen. Das Pb-Vanadat kann weiter zur

Kontrolle in rotes lösl. $(NH_4)_3VS_4$ übergeführt werden. Al u. Zn werden im Filtrat der V-Fällung wie üblich nachgewiesen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**. 448—49. 15/11. 1934. Fayetteville, Arkansas, Univ.) ECKSTEIN.

A. J. Berry, *Die Bestimmung von Vanadin mit Kaliumjodat, mit einigen Bemerkungen über Chloramin-T als Oxydationsmittel.* Das beschriebene Verf. geht zurück auf die bekannte von ANDREWS (J. Amer. chem. Soc. **25**. 756—61) gezeigte Möglichkeit, KJO_3 in starker HCl als Oxydationsmittel bei volumetr. Bestst. zu verwenden — Jodmonochloridmethode. Es erwies sich jedoch als vorteilhafter, die von LANG (Z. anorg. allg. Chem. **122** [1922]. 332) verbesserte sogenannte Jodcyanidmethode zu benutzen. Bei Anwendung der genannten Methoden zur volumetr. V-Best. wird das V von der zweiwertigen zur dreiwertigen Stufe oxydiert. Es ist auch möglich, an Stelle des KJO_3 Chloramin-T in Verb. mit KJ zur unmittelbaren Titration von vielen oxydierbaren Substanzen zu gebrauchen. — Thallosalze können gut nach der JCl-Methode, dagegen nicht nach der JCN-Methode bestimmt werden. Thallosalze können ebenfalls gut mit Chloramin-T titriert werden, wenn die Titration bei Ggw. von verd. HCl u. KBr ausgeführt wird. (Analyst **59**. 736—39. Nov. 1934. Cambridge, Univ., Chemical Lab.) WOECKEL.

c) Medizinische und toxikologische Analyse.

A. Schönberg und **W. Urban**, *Über eine mikrochemische Farbreaktion auf elementaren Schwefel.* Es wird eine mikrochem. Methode zum Nachweis von elementarem S in biolog. Material bei Ggw. oder Abwesenheit von gebundenem S angegeben. Die zu untersuchende Substanz wird fein gepulvert in eine F.-Capillare eingefüllt u. ungefähr die 10-fache Menge (bezogen auf die Menge des vermutlich vorhandenen elementaren S) von Benzylimido-di-(4-methoxyphenyl)-methan (I) hinzugegeben. Die Capillare wird zugeschmolzen, so daß am Ende eine kleine Kugel entsteht. Durch geeignete Behandlung (Fallenlassen durch Glasrohr usw.) werden die Substanzen zunächst gemischt u. dann festgestopft. Danach wird 5 Min. bei 210° in einem Bad erhitzt. Nach dem Herausnehmen wird der die Substanz enthaltende Teil des Röhrchens abgebrochen u. in einem Reagensrohr zerstoßen. Man fügt Bzl. hinzu u. kocht auf. Entsprechend der vorhandenen Menge von elementarem S färbt sich jetzt die Lsg. durch Bldg. von p,p'-Dianisylthioketon (II) mehr oder weniger intensiv blau. Die Farbintensität der blauen Lsg. vermindert sich beim Hinzufügen eines Sublimatkrystalles, dessen Oberfläche sich nach einiger Zeit rot färbt (III oder IV). Die an-

$$\text{(I) } Ar_2C{:}N{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_5 \xrightarrow{S} \text{(II) } Ar_2C{:}S$$
$$\text{(III) } Ar_2C{:}S\ldots HgCl_2; \quad \text{(IV) } [Ar_2C{\cdot}S{\cdot}HgCl]Cl$$
$$Ar = p\text{-}CH_3{\cdot}O{\cdot}C_6H_4-$$

gegebenen Rkk. sind für elementaren S spezif., mit Se oder gebundenem S erhält man keine Blau- oder Rotfärbung. Es sind noch 0,04 mg S nachweisbar. Das Reagens (I) wird erhalten durch Einw. von Benzylamin auf Dianisylketochlorid oder durch Einw. von Dianisylthioketon (II) auf Benzylazid. Zur Prüfung, ob gebundener S eine ähnliche Rk. gibt, wurden folgende Substanzen untersucht: Thiophenol, Thiokresol, Thioanisol, Diphenylsulfid, Diphenylsulfoxyd, Diphenylsulfon, Sulfonal, p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfochlorid, Benzolsulfamid, Benzolsulfinsäure, Diphenyldisulfid, Cystin, Benzaldehyddibenzylmercaptal, Diphenylthiohamstoff, Xanthogensäureäthylester, Trithiokohlensäurediphenylester, Phenylsenföl, Äthylrhodanid, N-Thionylanilin, Thiobenzamid, o-Nitrophenylschwefelchlorid, Triäthylphosphinsulfid, Thioxanthon, Thionaphthen u. Thiocumarin. Auch Verbb., die H_2S in der Wärme abspalten — untersucht wurde das Bis-(β,β,β-trichlor-α-oxyäthyl)-sulfid — bewirken keine Komplikation. (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. 1999—2003. 5/12. 1934. Berlin-Charlottenburg, T. H., Organ. Lab. u. Edinburgh, Univ., Inst. f. med. Chem.) WOECKEL.

Alexander Schönberg, *Mikrochemischer Nachweis von elementarem Schwefel.* Gekürzte Wiedergabe der vorstehend referierten Arbeit. (Nature, London **134**. 628. 20/10. 1934. Berlin-Charlottenburg, T. H. u. Edinburgh, Univ., Medical Chem. Dept.) WOECK.

Regine Kapeller-Adler, *Über das Verhalten verschiedener organischer Stickstoffverbindungen in der Kalischmelze und über einen Apparat zur Bestimmung dabei auftretender flüchtiger Basen.* Einige physiolog. wichtige N-haltige Verbb. wurden der Kalischmelze bei 220—280° unterworfen u. die Ergebnisse in bezug auf flüchtige Basen quantitativ verfolgt. Nicht alle N-haltigen Verbb. gaben ihren gesamten N in der Kalischmelze ab. Durch Zusatz geeigneter reduzierender Substanzen, wie K-Sulfit,

Zn-Staub u. Fe-Pulver, konnte teilweise die Menge an abspaltbarem N erhöht werden. Beim größeren Teile der untersuchten *Aminosäuren*, wie *Glykokoll, Alanin, Valin, Argininearbonat, Asparaginsäure, Cystin, Hippursäure, Tyrosin*, beim *Adrenalin*, bei den *Trimethylderivv.* (*Betainchlorhydrat, Cholinchloroplatinat, Neurinchloroplatinat*), beim *Glucosaminchlorhydrat, Coniinbromhydrat* u. beim *Morphin* konnte der N quantitativ abgespalten werden. Dagegen war der N bei folgenden Aminosäuren: *Leucin, Lysindichlorhydrat* u. *Taurin*, bei *Harnstoff-* u. *Guanidin*derivv. (*Harnstoff, Kreatin, Kreatinin*) u. bei N-haltigen Ringsystemen, wie *Histamindichlorhydrat, Histidinmonochlorhydrat, Prolin, Tryptophan* u. *Purinen* (*Harnsäure, Kaffein, Guaninchlorhydrat*) nur teilweise abspaltbar. Der für diese quantitativen Kalischmelzen verwendete App. wird eingehend geschildert. Der App. läßt sich nach dem Vf. auch vorteilhaft zur Unters. unbekannter N-haltiger organ. Substanzen mittels Kalischmelze heranziehen. Die Abspaltung flüchtiger Basen erfolgt durch die Kalischmelze viel rascher als durch kochende Alkalien. (Biochem. Z. **235**. 375—89. Wien, Inst. f. med. Chem. d. Univ.) MAHN.

H. Lieb und **M. K. Zacherl**, *Untersuchungen über den Kreatin- und Kreatininstoffwechsel.* III. *Zur Methodik der Kreatininbestimmung.* (II. vgl. C. **1934**. II. 3412.) Die von FOLIN (C. **1935**. I. 117) gegen die Analysenvorschrift der Vff. erhobenen Einwände werden zurückgewiesen. Die Frage, ob für die Kreatininbest. im Blut ein Filtrat von nicht hämolysiertem oder von hämolysiertem Blut verwendet werden soll, wird diskutiert (vgl. auch C. **1935**. I. 937). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **232**. 41—46. 11/3. 1935. Graz, Med.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Albrecht Graf Douglas-Sauermann, *Ein Analysengang für kleine Mengen Galle.* Die eingedampfte Galle wird mit A. aufgekocht, nach dem Erkalten mit A. auf ein bestimmtes Vol. gebracht u. in kleinen Proben der Gesamt-N u. der Trockenrückstand bestimmt. Die Hauptmenge des Filtrates wird mit HCl angesäuert, mit W. bis zur Trübung versetzt u. die Lipoide u. Fettsäuren mit Xylol ausgeschüttelt. Im Xylolauszug wird das Cholesterin nach WINDAUS bestimmt. Die Fettsäuren werden titriert u. das Lecithin aus dem P-Geh. berechnet. In der alkoh.-wss. Lsg. erfolgt die Best. der Gallensäuren nach Hydrolyse mit 8%ig. NaOH, das Hydrolysat wird mit HCl angesäuert, mit Ä. ausgeschüttelt, worauf im Rückstand die Gallensäuren titriert u. nach WIELAND u. SORGE (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **80** [1912]. 287) in Chol- u. Desoxycholsäure fraktioniert werden können. In der wss. Hydrolysefl. wird Glykokoll u. Taurin durch Best. des Amino-N u. des S ermittelt. Der nach Abzug von Amino-N + Phosphatid-N vom Gesamt-N verbleibende N wird den Gallenfarbstoffen zugeschrieben. Durch Anwendung des Verf. an Proben von Autopsiegalle wird dargetan, daß darin neben den gepaarten auch ungepaarte Gallensäuren vorkommen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **231**. 92—95. 8/2. 1935. New York, College of Physicians & Surgeons Columbia Univ.; Santiago [Chile], Priv.-Lab.) GUGGENHEIM.

Michio Kasahara, *Zur Diagnose der Bleikrankheit bei Kindern.* Die einfachste u. sicherste Methode zur Diagnose der *Pb-Krankheit* bei Säuglingen u. Kindern ist die röntgenolog. Unters. der langen Röhrenknochen. Im positiven Falle werden dichte bandförmige, breite Schatten am Ende der langen Röhrenknochen beobachtet, die sich aber auch an den kurzen Röhrenknochen zeigen. Die Hautrk. mit Na_2S (Schwärzung oder Bräunung an der Impfstelle) ist eine für die Praxis sehr brauchbare Hilfsmethode. (Klin. Wschr. **13**. 1646—47. 17/11. 1934. Osaka, Japan. Univ.-Kinderklinik.) FRANK.

Michio Kasahara und **Takao Kasahara**, *Direkter Bleinachweis mit Diphenylthiocarbazon. Nachtrag zu der Arbeit: Zur Diagnose der Bleikrankheit bei Kindern.* Zum *Nachweis von Pb im Liquor* (Cerebrospinalfl.) erwies sich die von BOHNENKAMP u. LINNEWEH (vgl. C. **1934**. I. 254) angegebene Methode (Diphenylthiocarbazonprobe) als sehr geeignet. Der Liquor, 7—10 ccm, wird in Porzellanschale verdampft, getrocknet u. mit 2—5 ccm konz. HNO_3 verascht, in 20 ccm h. W. gel., dann mit Bromthymolblaulsg. als Indicator durch verd. NH_3-Lsg. schwach alkal. gemacht. Nach Hinzufügen von 3 Tropfen n-KCN, darauffolgendem Schütteln u. weiterer Hinzufügung von 1 ccm Diphenylthiocarbazonlsg. (3 mg in 100 ccm CCl_4) wird nochmals gut geschüttelt. Enthält das Material Pb, so färbt sich der CCl_4 rot. Die Stärke der Rotfärbung hängt von dem Pb-Geh. ab. (Klin. Wschr. **13**. 1857—58. 29/12. 1934. Osaka, Japan. Univ.-Kinderklinik.) FRANK.

Douglas J. A. Kerr, Forensic medicine. London: Black 1935. (321 S.) 8°. 15 s.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Hans Georg Grimm, *Organisation der Forschung in der chemischen Industrie.* Entstehung der industriellen chem. Forschung. Die Laboratorien der I. G. FARBENINDUSTRIE u. ihre Aufgaben. Innerer Aufbau u. Arbeitsweise der Forschungslaboratorien sowie Verwertung u. volkswirtschaftliche Bedeutung der industriellen Forschungsarbeit. (Stahl u. Eisen **55**. 349—53. 28/3. 1935. Ludwigshafen.) PANGRITZ.

Herbert Langwell, Epsom, Surrey, England, *Emulsion.* Die Emulsion enthält ein organ. Lösungsm., eine Seife, einen Emulgator, W. u. ein wasserlösliches Flockungsmittel. (**Can. P. 331 399** vom 14/3. 1932, ausg. 4/4. 1933.) EBEN.

L'Air Liquide, Soc. An. pour L'Etude & L'Exploitation des Procédés Georges Claude, Paris, Frankreich, *Zerlegung von Gasgemischen.* Das Gasgemisch z. B. C_2H_2 u. H_2 durchstreicht abwechselnd zwei als Kondensator u. als Verdampfer oder Sublimator arbeitende Wärmeaustauscher. Diese werden von einem Hilfsgas z. B. N_2 im Kreislauf durchströmt, derart, daß in diesen abwechselnd die leicht kondensierbaren Bestandteile durch das k. Hilfsgas kondensiert werden u. nach Umschaltung der Wärmeaustauscher u. des Kreislaufes des Hilfsgases durch dieses, im anderen Wärmeaustauscher erwärmte Hilfsgas wieder verdampft oder sublimiert werden. Das Hilfsgas wird wie bei Kompressionskältemaschinen zur Deckung der Wärmeverluste einer Entspannung unterworfen. Um die Bldg. von fl. C_2H_2 zu vermeiden, wird die Kondensation u. die Wiederverdampfung der leicht kondensierbaren Bestandteile unter atmosphär. oder noch niedrigerem Druck vorgenommen. (**A. P. 1 976 933** vom 3/3. 1931, ausg. 16/10. 1934. D. Prior. 4/3. 1930.) E. WOLFF.

Wilhelm Geldbach Fabrik für Bergwerksbedarf, Deutschland, *Füllmasse für Acetylenflaschen*, bestehend aus Filz, der durch Walken von Haaren gegebenenfalls unter Zusatz anderer Faserstoffe, wie *Torf, Asbest* oder Kunstfasern, hergestellt u. in die Flaschen eingepreßt wurde. (**F. P. 772 551** vom 28/4. 1934, ausg. 2/11. 1934. D. Prior. 29/4. 1933.) DERSIN.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **George D. Graves**, Wilmington, Del., V. St. A., *Nichtflüchtiges, flüssiges Gefrierschutzmittel*, enthaltend W., Sorbit u. Äthylen-, Propylen- oder Butylenglykol. (**Can. P. 332 481** vom 6/5. 1931, ausg. 16/5. 1933.) SCHREIBER.

Hippolyte Marcel Lamy-Torrilhon, Frankreich, *Extraktion.* Die zu extrahierenden Stoffe werden zunächst gemahlen u. mit dem Lösungsm. innig gemischt. Darauf wird die Mischung filtriert. Der Filterrückstand wird mit frischem Lösungsm. nachgewaschen. das zum Extrahieren des gemahlenen Rohstoffes verwendet wird. Nach dem Auswaschen wird der Filterrückstand getrocknet. Die dabei entstehenden Lösungsm.-Dämpfe werden zusammen mit den von der Dest. der Extraktionslsg. kommenden Lösungsm.-Dämpfen kondensiert. Auf diese Weise sollen z. B. ölhaltige Körner, Knochen, Fischabfälle oder dgl. mit Bzn., Trichloräthylen oder bestimmte Färbehölzer, zuckerhaltige Pflanzenstoffe mit W. extrahiert werden. Vorr. (**F. P. 766 573** vom 30/3. 1933, ausg. 30/6. 1934.) E. WOLFF.

Albert Roulland, Clichy, Frankreich, *Extrahieren von pflanzlichen Stoffen.* Die Extraktionsfl. u. die pflanzlichen Stoffe, z. B. Wurzeln, Früchte oder dgl., werden unter ständigem Umwälzen der letzteren im Gegenstrom zueinander geführt. Dazu wird ein Satz um eine gemeinsame Achse rotierender Siebtrommeln verwendet, die von einer entsprechenden Anzahl von Behältern umgeben sind, die für die Aufnahme der Extraktionsfl. dienen u. untereinander in Verbindung stehen. Das Extraktionsgut wird im Inneren der Trommeln fortbewegt, während die Extraktionsfl. im Gegenstrom durch die Behälter u. die Siebtrommeln strömt. (**E. P. 417 302** vom 15/2. 1934, ausg. 1/11. 1934. D. Prior. 15/2. 1933.) E. WOLFF.

Electrochlore (Soc. An.), Dordogne, Frankreich, *Krystallisation.* Zur Herst. von Na_2CO_3-Krystallen mit 1—3 mm Korngröße wird die Lsg. (410—430 g Na_2CO_3 pro Liter W.) auf 90° erhitzt u. in einer rotierenden Krystallisationstrommel durch Anschluß an ein Vakuum zum Sieden gebracht u. darauf durch indirekte Wärmeabfuhr auf 40° abgekühlt. Durch Änderung der Höhe des Vakuums u. der Temp. können Krystalle mit 3—5 mm u. 7—15 mm Korngröße erhalten werden. Vorr. (**F. P. 759 926** vom 18/11. 1932, ausg. 13/2. 1934.) E. WOLFF.

Soc. Générale des Fours à Coke, Système Lecocq., Brüssel, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von groben Salzkrystallen.* Die Bldg. der Salzkrystalle, insbesondere von $(NH_4)_2SO_4$, erfolgt in einem Sättiger mit kranzförmigem, nach unten offenem Gasverteiler. Ein zentral durch den Gasverteiler geführtes Tauchrohr ist zur Erzeugung eines abwärtsgerichteten Flüssigkeitsstromes eingerichtet, so daß die feinen Krystalle von den absinkenden groben Krystallen getrennt u. in die Bildungszone zurückgeführt werden. (Zeichnung.) (**Belg. P. 381 883** vom 8/8. 1931, Auszug veröff. 26/4. 1932.) MAAS.

The Chemical manufacturers' directory. 67 th ed. London: Simpkin 1935. (199 S.) 8°. 4 s. 6 d.

III. Elektrotechnik.

International General Electric Co. Inc., New York, V. St. A., übert. von: **Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft**, Berlin, *Isolierung elektrischer Leiter*, bestehend aus offenen Windungen von Faserstoff, insbesondere künstlicher Seide, u. Lack. Die Faserstoffwindungen werden entweder auf den nackten oder vorher lackierten bzw. emaillierten Leiter aufgebracht u. mit einem lufttrocknenden Lack, z. B. einem Celluloselack, bedeckt. (**E. P. 417 247** vom 30/12. 1932, ausg. 1/11. 1934.) H. WESTPH.

National Electric Products Corp., New York, übert. von: **Neil C. Lamont**, Edgeworth, Penns., V. St. A., *Umhüllen von elektrischen Drähten mit Wachspapier.* Nach dem Umwickeln der Drähte mit Wachspapier werden diese durch geschmolzenes Wachs gezogen. — Zeichnung. Vgl. Can. P. 315 281; C. **1934**. II. 1774. (**Can. P. 337 531** vom 28/8. 1931, ausg. 28/11. 1933.) M. F. MÜLLER.

Telefunken Gesellschaft für drahtlose Telegraphie m. b. H., übert. von: **Ludwig Walter**, Berlin, *Hochfrequenzkabel.* Es besteht aus zwei konzentr. Leitern, die durch Quarzwolle gegeneinander isoliert sind. Der innere Leiter ist aus Drahtlitzen, der äußere aus Drahtgaze hergestellt, um das Kabel biegsam zu machen. (**A. P. 1 987 088** vom 17/11. 1931, ausg. 8/1. 1935. D. Prior. 22/11. 1930.) H. WESTPH.

Felten & Guilleaume Carlswerk Act.-Ges., Köln-Mühlheim, übert. von: **Konrad Goes**, Rosrath bei Köln, und **Ernst Badum**, Köln-Mühlheim, *Unterseekabel.* Die Isolation besteht aus hydriertem Kautschuk, der mit anderen thermoplast. Stoffen gemischt ist. Als solche können Guttapercha, Balata, N-freier Gummi u. Montanwachs allein oder zusammen verwendet werden. Die Isolation ist billig, besitzt gute elektr. Eigg. u. wird vom Seewasser nicht angegriffen. (**A. P. 1 974 712** vom 6/9. 1930, ausg. 25/9. 1934. D. Prior. 23/9. 1929.) H. WESTPHAL.

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, *Herstellung von Leitern mit stetig verteilter induktiver Belastung*, dad. gek., (Ansprüche 1, 6, 7), daß das Belastungsmaterial oder Verbb. desselben in fein verteiltem Zustand aus einer fl. oder gasförmigen Dispersion, z. B. einem Aerosol mit Hilfe von Gleichspannung auf den Leiter niedergeschlagen werden. Die Herst. des fein verteilten Zustandes erfolgt durch Zerstäubung des Belastungsmaterials, z. B. durch Verdampfen, im Lichtbogen u. dgl., nach dem Spritzverf. oder einem mechan. Zerstäubungsverf. (Anspr. 10), insbesondere durch therm. Zers. einer flüchtigen Verb., z. B. von Carbonylen von Fe, Ni, Co (Anspr. 11) u. zwar zweckmäßig in einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre (Anspr. 14). Die Verbb. des Belastungsmaterials werden nach erfolgter Kataphorese durch therm. u./oder chem. Behandlung in das Belastungsmaterial selbst übergeführt (Anspr. 2). Die Unterteilung der Belastungsschicht bzw. die Trennung ihrer Schichten erfolgt dad., daß die einzelnen Teile des Belastungsmaterials bereits mit einer Isolierschicht versehen niedergeschlagen werden (Anspr. 3) oder daß die Isoliermittel in fein verteiltem Zustande gleichzeitig mit dem Belastungsmaterial (Anspr. 4) bzw. gesondert von ihm, event. abwechselnd, schichtweise auf den Leiter niedergeschlagen werden (Anspr. 5). Die isolierende Schicht kann durch Zusatz von Gasen oder Dämpfen, z. B. von O oder von O abgebenden Dämpfen, wie CO_2, H_2O u. dgl., auf dem event. noch als Dispersion fein verteilten Belastungsmaterial, z. B. durch eine oberflächliche Oxydation, gebildet werden (Anspr. 13). Sie kann durch Nd. weiterer isolierender oder bindender Schichten verstärkt werden. Hierfür kommen z. B. Oxyde von Fe, Mg, Zn, Si, Silicate wie Ton u. Asbest, Phosphate u. andere therm. beständige Salze sowie organ. Stoffe wie Schellack, Harzpreßstoff usw. in Frage Zur Verbesserung der magnet. Eigg. kann das Belastungsmaterial während oder nach seiner Aufbringung auf den Leiter einer therm. Behandlung, z. B. durch Stromheizung

des Leiters, unterworfen werden (Ansprüche 8 u. 9). Eine Legierung kann dad. als Belastungsmaterial aufgebracht werden, daß die Legierungskomponenten gleichzeitig oder in rascher Reihenfolge nacheinander als Metall oder als Verbb. niedergeschlagen u. einer therm. Behandlung, gegebenenfalls einer Sinterung oder Temperung unterworfen werden (Anspr. 12). (**D. R. P. 608 197** Kl. 21 c, vom 17/9. 1931, ausg. 18/1. 1935.) H. WESTPHAL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kohlenelektroden.* Das Bindemittel besteht im wesentlichen oder ausschließlich aus festem Bitumen, das in bekannter Weise aus Bitumen, Steinkohle, Braunkohle, Teer, Petroleumdestillaten o. dgl. durch Extraktion mit Bzl. u. Ausziehen des Ölbitumens aus dem Extrakt mit PAe. gewonnen wurde. — Zur Erniedrigung des Erweichungspunktes kann dem Festbitumen bis zu 10% Ölbitumen beigemengt werden. Soll der Verkokungsgrad des Festbitumens erhöht werden, so gibt man geringe Mengen des unl. Rückstandes hinzu. (**N. P. 54 759** vom 1/9. 1933, ausg. 7/1. 1935.) DREWS.

Siemens-Planiawerke A.-G. für Kohlefabrikate, Berlin-Lichtenberg, *Kontinuierlich arbeitende Elektrode für elektrische Öfen*, bestehend aus einzelnen gebrannten Kohlesegmenten u. ungebrannten Kernen. Die Kohlesegmente sind wechselseitig versetzt. Jedes Segment ist an mehreren, auf der Innenseite derselben angebrachten Metallringen, vorzugsweise mit Hilfe von Schrauben, befestigt. Es ist von Bedeutung, daß die Ringe nicht metall. miteinander verbunden sind. — Die Metallringe sind ein- oder mehrmals geteilt, während die Trennfugen zueinander versetzt sind. (**N. P. 54 788** vom 25/2. 1933, ausg. 14/1. 1935. D. Prior. 23/5. 1932.) DREWS.

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen m. b. H., (Erfinder: **Hermann Krefft**), Berlin, *Quecksilberhochdrucklampe mit Edelgasgrundfüllung und Glühelektroden*, dad. gek., daß der verdampfbare Hg-Bodenkörper 0,2—5% Cs enthält, u. daß das Entladungsgefäß aus einem Al-Silicatglas besteht, das bei einem 60% nicht übersteigenden Kieselsäuregeh. u. mehr als 20% Al_2O_3 noch geringe Mengen anderer Glasbildner, wie $B(OH)_3$, MgO u. CaO, enthält. Eine Schwärzung der Wandung findet nicht statt. Die Glühelektroden können aus einem gepreßten u. gesinterten Gemisch von ca. 90 (Teilen) BaO oder CaO u. 10 W. bestehen. (**D. R. P. 608 676** Kl. 21f vom 22/8. 1933, ausg. 29/1. 1935.) ROEDER.

Siemens-Reiniger-Veifa Gesellschaft für medizinische Technik m. b. H., Berlin, *Röntgenröhre*, die anders als durch Strahlung gekühlt wird, dad. gek., daß ihr Glashohlkörper wenigstens teilweise aus Glas mit hohem Erweichungspunkt, z. B. *Mo-* oder *W-Glas*, besteht. 2 weitere Ansprüche. — Die Leistung der Röntgenröhre kann, bei gleicher Abmessung, gesteigert werden. (**It. P. 272 445** vom 19/9. 1928. D. Prior. 23/11. 1927.) ROEDER.

Electrons Inc., Del., übert. von: **Donald V. Edwards**, Montclair, und **Earl K. Smith**, East Orange, N. J., V. St. A., *Entladungsröhre.* Um hoch elektropositive Metalle von nicht emittierenden Elektroden zu entfernen, wird z. B. zwischen Gitter u. Anode eine Bogenentladung eingeleitet, bis die nach der Evakuierung auf den Elektroden verbliebenen Stoffe, z. B. BaO u. NaCl, verdampft sind. Die Dämpfe setzen sich an den Wandungen der Röhre ab oder werden durch Getterstoffe gebunden. (**A. P. 1 987 998** vom 30/7. 1932, ausg. 15/1. 1935.) ROEDER.

R. C. Walker and T. M. C. Lance, Photoelectric cell applications; 2nd ed. New York: Pitman 1935. 8°. 2.50.

IV. Wasser. Abwasser.

A. Massink und **L. G. M. Baas Becking**, *Über die Veränderung der Zusammensetzung natürlicher Wässer.* Unter Beschränkung auf die wichtigsten Ionen Na einschließlich K, Ca u. Mg einerseits, Cl, HCO_3 u. SO_4 andererseits läßt sich die Zus. eines W. durch zwei Punkte in einem gleichseitigen Dreieck kennzeichnen, was an Beispielen über die Veränderung des W. in Flußläufen, die Abnahme des Salzgeh. in der Zuidersee belegt wird. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** ([4] 15). 1047—60. 15/10. 1934. Utrecht, Reichsbüro für Trinkwasserversorgung. Univ.) MANZ.

Eric Voelcker, *Chemische und bakteriologische Untersuchung von Wasser.* Proben aus einem neuen gemauerten u. mit Holz abgedeckten Brunnen ergaben aus der obersten Schicht stark B. Coli-haltiges, unten gutes W. (Analyst **59**. 816—17. Dez. 1934. London.) MANZ.

Charles B. Bramwell, *Die Entkeimung und Filterung des Wassers. Entkeimungsmethoden und Versuche über das Eindringen des Schmutzes.* Es werden die bekannten Verff. der Entkeimung, die Verteilung des Schlammes in einzelnen Schichten des Sandes u. neuartige Filterkonstruktionen besprochen. (Water and Water Engng. **37**. 105—09. März 1935. Belfast.) MANZ.

K. W. Brown, *Das Vorkommen und die Bekämpfung von Eisenbakterien in der Wasserversorgung.* Übersicht über Arten, Auftreten, Identifizierung u. Züchtung von Eisenbakterien; wenn die Quelle der Infektion nicht festgestellt werden konnte, erwies sich stärkere Chlorung am Einlauf des Sammelbeckens u. Entchlorung mit SO_2 am Auslauf unter Vermeidung von Geschmacksstörungen am wirksamsten, unter gleichzeitiger Spülung u. Entkeimung des Rohrnetzes. (J. Amer. Water Works Ass. **26**. 1684—98. Nov. 1934. Stockton, Calif. Water Service Company.) MANZ.

—, *Verwendung und Wirkung von Chlor bei Tropfkörpern.* Übersicht über bekannte prakt. Erfahrungen hinsichtlich Verhütung von Betriebsstörungen u. Geruch durch Chlorung. (Engng. Contract Rec. **48**. 1044—45. 12/12. 1934.) MANZ.

—, *Chlorung bei der Abwasserreinigung zur Geruchsbehebung.* Kurzer Überblick. (Engng. Contract Rec. **49**. 27—28. 9/1. 1935.) MANZ.

Gordon M. Fair und **William F. Wells**, *Die Luftverdünnungsmethode für den Nachweis von Geruch bei der Wasseruntersuchung.* Beschreibung des Osmoskops zur Erzielung zuverlässiger Vergleichswerte nach der vom Vf. früher (vgl. C. **1934**. I. 1092) erläuterten Methode zur Auswertung von Geruchsempfindungen bei der Unters. von W. (J. Amer. Water Works Ass. **26**. 1670—77. Nov. 1934. Harvard Engineering School.) MANZ.

O. Orlandi, Langerbrugge, *Herstellung von reinem Wasser unter Verdampfung von Salzlösungen.* Durch überhitzte Salzlsgg. wird ein Luftstrom im Kreislauf geführt. Der W.-Dampf wird aus der Luft durch Kühlung ausgeschieden u. als reines W. gewonnen. (Zeichnung.) (**Belg. P. 383 436** vom 20/10. 1931, Auszug veröff. 13/6. 1932.) MAAS.

M. Jadoul, Jemeppe s. M., *Herstellung eines Klärmittels für Flüssigkeiten und Vorrichtung zur Anwendung.* Man mischt eine konz. Lsg. von Stärke enthaltenden Stoffen mit konzz. alkal. Lsgg. u. setzt geringe Mengen Entfärbungsmittel zu. Die Zuführung des Mittels zum *Abwasser* u. die Behandlung des anfallenden Abwasserschlammes erfolgt in einer besonderen Vorr. (Zeichnung). (**Belg. P. 387 937** vom 16/4. 1932. Auszug veröff. 30/11. 1932.) MAAS.

V. Anorganische Industrie.

Benjamin L. Miller und **Charles H. Breerwood**, *Kalkspatflotation.* Vff. beschreiben die Kalkspatflotationsanlage der VALLEY FORGE CEMENT CO., in West Conshohocken, Pa. Es wird durchschnittlich ein Konzentrat mit 87% $CaCO_3$ erhalten. Bemerkenswert sind die mehrfarbigen Photomikrographien des Rohmateriales, des Aufgabegutes für die Flotation, der Konzentrate u. der Bergen. Die Flotationsbergen lassen sich auf Schüttelherden trennen in Eisenverbb., Quarz u. Glimmer. Als Sammler wird Ölsäure, als Schaummittel Kresylsäure benutzt. (Techn. Publ. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Nr. **606**. 20 Seiten. 1935.) K. WOLF.

P. Ehrmann, *Eisencarbonyl und seine Verwendung.* Zusammenfassende Übersicht: Physikal. u. chem. Eigg., Darst., Herst. von Eisenoxyd- u. Metallpulver aus dem Carbonyl; Verwendung. (Rev. Chim. ind. Monit. sci. Quesneville **44**. 10—16. Jan. 1935.) REUSCH.

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Frederic Marinus Pyzel**, Piedmont, Calif., V. St. A., *Ammonsulfatherstellung.* Aus einem Vakuumverdampfer wird ständig durch ein Fallrohr die $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. einer am tiefsten Punkte des Rohres befindlichen Einspritzstelle für NH_3 u. H_2SO_4 mit anschließender waagerechter Mischstrecke zugeleitet u. darauf wieder aufwärts dem Vakuumverdampfer zugeführt. Aus dem Verdampfer wird ein Teil der krystallhaltigen Lauge abgeführt, auf festes $(NH_4)_2SO_4$ verarbeitet u. dem Kreislauf der $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. wieder zugeführt. Im Bedarfsfall kann ein Teil des bei der Kondensation des Verdampferbrüdens anfallenden W. der $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. wieder zugeführt werden. (Zeichnung.) (**A. P. 1 988 701** vom 14/8. 1931, ausg. 22/1. 1935.) MAAS.

Koppers Co., Pittsburgh, Pen., V. St. A., übert. von: **Heinrich Koppers A.-G.**, übert. von: **Heinrich Koppers**, Essen a. d. Ruhr, *Ammonsulfatherstellung.* Aus dem Sättiger wird so lange $(NH_4)_2SO_4$-Krystall-Mutterlaugebrei in ein Zwischengefäß übergeführt u. in diesem die sich absetzenden $(NH_4)_2SO_4$-Krystalle von der Mutterlauge unter Zurückführung der letzteren in den Sättiger getrennt, bis das Zwischengefäß fast gefüllt ist. Darauf erst wird die den Krystallen anhaftende Säure durch Einführung von NH_3 vom Boden des Zwischengefäßes aus neutralisiert. (**Can. P. 334 353** vom 21/3. 1931, ausg. 25/7. 1933.) Maas.

P. Virlet, Zandvoorde bei Ostende, Belgien, *Eindampfverfahren und Reinigung von Ammonsalzlösungen.* Man beendet die Salzbldg. z. B. bei der Herst. von $(NH_4)_2SO_4$ in neutraler oder alkal. Lsg., gibt $Ca(OH)_2$ zu, filtriert durch Sand u. verdampft die Lsg. durch Hindurchleiten eines h., inerten Gases. (**Belg. P. 381 811** vom 5/8. 1931, Auszug veröff. 26/4. 1932.) Maas.

Ammoniaque Synthetique et Derivés, S. A., Brüssel, *Körnen von Ammonsulfat.* Pulverförmiges $(NH_4)_2SO_4$ wird mit 8—10% W. verknetet. Vorhandene Säuren können durch Zugabe eines Alkalis abgestumpft werden. Die M. wird in Körner gleichmäßiger Abmessung zerlegt, getrocknet, zerkleinert u. durch Sichtung in Anteile verschiedener Körnung zerlegt. (**Belg. P. 384 570** vom 30/11. 1932. Auszug veröff. 5/7. 1932.) Maas.

F. Anderheggen, Turin, Italien, *Behandlung kieselsäurehaltiger Gesteine.* Man erhitzt kieselsäurehaltiges Gestein mit $Ca_3P_2O_8$ auf hohe Tempp. zwecks Bldg. von Alkaliphosphaten u. Kalksilicat. Bei Ggw. freier SiO_2 entweicht außerdem P_2O_5. (**Belg. P. 383 008** vom 30/9. 1931, Auszug veröff. 19/5. 1932.) Maas.

Wolf Johannes Müller, Wien, *Herstellung von Wasserglaslösungen.* Man trägt in eine Wasserglaslsg. fortgesetzt festes Wasserglas u. W. im Verhältnis der zu erzielenden Lsg. ein, hält dabei in der Lösevorr. ein Gewichtsverhältnis von etwa 1 bis 3 (Teilen) festes Wasserglas auf 1 Wasserglaslsg. oder W. ein, erwärmt u. rührt u. zieht die entstehende Wasserglaslsg. gleichzeitig ab. (**Oe. P. 140 554** vom 7/12. 1932, ausg. 11/2. 1935.) Maas.

David Wolochow, Ottawa, Canada, *Aktive Kieselsäure* wird bereitet durch Behandlung natürlicher Silicate mit Säuren bis zur Entfernung der Basen u. unter Erhaltung der Gestalt des Ausgangsstoffes. Chrysotil-Asbest trägt man z. B. in h. H_2SO_4 ein, steigert die Temp. bis zum Kp., trennt Lsg. u. Rückstand, wäscht diesen mit W. aus u. trocknet ihn bei 120°. Aus der Lsg. gewinnt man durch Abkühlung $MgSO_4$ u. verwendet die Mutterlauge im Verf. weiter. (**Can. P. 340 901** vom 8/1. 1932, ausg. 17/4. 1934.) Maas.

Comp. Lorraine de Charbons pour l'Electricité, Paris, *Herstellung von nicht staubendem Ruß.* (Vgl. E. P. 300 610; C. **1929.** I. 1388.) Während man bisher Ruß mit Teer, Asphalt oder Harzen zu einer Paste anmachte oder mit etwas W. oder Öl versetzte, soll nunmehr der Zusatz von Teer (Asphalt, Gilsonit, Kienteer) so begrenzt werden (bis etwa 10%), daß der Ruß seine Pulverform beibehält. Einmischen des Teers auf der Walze, im Mischer oder als Lsg. Verwendung in Kautschuk, Farben, Tinten. (**It. P. 273 730** vom 10/11. 1928. F. Prior. 16/11. 1929.) Pankow.

Chemical Construction Corp., New York., V. St. A., *Entfernen von Kohlenoxyd und Kohlensäure aus Wasserstoff*, der z. B. aus dem Wassergasprozeß stammt. Die Gase werden mit einer ammoniakal. Cuprosalzlsg. gewaschen, nachdem sie zuvor unter Druck mit W. behandelt wurden, so daß der größte Teil des CO_2 entfernt wurde. Die ammoniakal. Cuprolsg. wird unter Druck auf Tempp. von z. B. 40—60° gebracht u. darnach unter gewöhnlichem Druck auf eine Temp. erhitzt, bei der das aufgenommene CO abgegeben wird. Die Erhitzungsdauer wird in beiden Fällen so geregelt, daß das Verhältnis zwischen mono- u. divalentem Cu in der Lsg. auf einen vorausbestimmten Wert, der in der Ausgangslsg. vorhanden ist, zurückgeführt wird. Die Erhitzung unter gewöhnlichem Druck soll schneller durchgeführt werden als die Erhitzung unter erhöhtem Druck. Das Verhältnis zwischen mono- u. divalentem Cu soll nach der Behandlung den Wert 14 : 2 aufweisen. Das gereinigte Gas findet bei der *NH_3-Synthese* Verwendung. (**Dän. P. 49 760** vom 27/1. 1934, ausg. 14/1. 1935. A. Prior. 7/3. 1933.) Dr.

Comp. Francaise pour l'Exploitation des Procédés Thomson-Houston, Frankreich, *Entfernen von Kohlenstoffverbindungen aus Gasen.* H_2-, N_2- oder He-Gase, die z. B. CH_4, C_2H_6 oder andere KW-stoffe oder auch CO bzw. CO_2 enthalten, werden durch auf 700—950° erhitztes Aluminiumpulver, dem noch Al_2O_3 oder Al-Silicat beigemischt sein kann, geleitet. Die KW-stoffe werden unter C-Abscheidung zers., außerdem entsteht auch Al-Carbid. Das aus Alundum oder einem anderen hitzebeständigen

keram. Stoff bestehende Rk.-Rohr wird mittels einer äußeren elektr. Heizwicklung aus Mo- oder W-Drähten erhitzt. Es ist außerdem in einen eisernen mit Isolierstoff, z. B. Si- oder Asbestpulver, gefüllten Behälter eingesetzt. (**F. P. 773 576** vom 24/5. 1934, ausg. 21/11. 1934. A. Prior. 29/5. 1933.) HOLZAMER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von festem Calciumnitrat.* Eine h., Ammonsalze enthaltende konz. $Ca(NO_3)_2$-Lsg. wird mittels eines Gasstromes zerstäubt. (**Belg. P. 384 334** vom 20/11. 1931, Auszug veröff. 5/7. 1932. It. Prior. 26/6. 1925.) MAAS.

Soc. d'Études et Réalisation dite „Ereal" S. A., Brüssel, *Herstellung von Calciumnitrat aus Dolomit.* Dolomit wird in HNO_3 gel. u. die Lsg. mit einer zur Verdrängung des Mg geeigneten Ca-Verb., wie CaO oder gebranntem Dolomit, behandelt. (**Belg. P. 379 176** vom 18/4. 1931, Auszug veröff. 27/11. 1931.) MAAS.

Th. Goldschmidt Akt.-Ges., Essen-Ruhr, Deutschland, *Aufschluß von Aluminiumsilicatmineralien.* Das Verf. des E. P. 409 710 wird dahin verbessert, daß das stückige Material mit einer fließenden SO_2-Lsg. derart aufgeschlossen wird, daß die Strömungsgeschwindigkeit der Fl. so geregelt wird, daß keine Ausfällung an bas. Al-Sulfit eintritt. Es kann im Gegenstrom gearbeitet werden, wobei die Aufschlußtempp. vom ersten bis zum letzten Behälter allmählich absinken. Beispiel: 60 l SO_2-Lsg. (20 kg SO_2 in 100 l W.) werden während 52 Stdn. bei 65° u. unter 6 atü durch 3 mit insgesamt 8,1 kg calciniertem Ton (Geh. an Al_2O_3: 3,04 kg) beschickte Türme geleitet. Es wird eine Lsg. mit 40 g Al_2O_3 im Liter erhalten, wodurch 80% des Al_2O_3-Geh. herausgel. wurden. Die SO_2-Aufschlußlsg. kann auch während ihres Durchflusses durch die Türme noch mit SO_2 gesätt. werden. (**E. P. 422 463** vom 20/9. 1934, ausg. 7/2. 1935. D. Prior. 14/10. 1933. **Zus. zu E. P. 409 710; C. 1934. II. 999.**) HOLZAMER.

J. R. Geigy A.-G., Basel, Schweiz, *Eisenentfernung aus sauren Aluminiumsulfatlösungen.* Das Verf. des E. P. 422 318 bzw. Oe. P. 137 319 wird mit einem Salz der β-Naphthalinsulfonsäure ausgeführt, dessen Kation mit SO_4 unl. oder swl. Salze bildet, z. B. das Ca- oder Ba-Salz. Beispiel: 100 (Teile) einer 25 $Al_2(SO_4)_3$, 4 $Fe_2(SO_4)_3$ enthaltenden Bauxitaufschlußlsg. werden mit 9,5 β-naphthalinsulfonsaurem Ca versetzt. Hierauf wird bei etwa 80° unter Rühren SO_2 eingeleitet, bis das Fe vollständig ausgefällt ist. Nach dem Abkühlen auf etwa 10° wird die Lsg. von dem aus β-naphthalinsulfonsaurem Fe u. $CaSO_4$ bestehenden Nd. abfiltriert u. aus dem Filtrat $Al_2(SO_4)_3$ mit etwa 0,01% Fe auskrystallisiert. (**E. P. 422 318** vom 22/5. 1934, ausg. 7/2. 1935. D. Prior. 19/5. 1933. **Zus. zu E. P. 399 772; C. 1933. II. 4375, u. Oe. P. 140 567** vom 12/5. 1934, ausg. 11/2. 1935. **Zus. zu Oe. P. 137 319; C. 1934. II. 4532.**) HOLZAMER.

James Wilkinson & Son Ltd. und **Christopher John Saurin**, Sheffield, England, *Herstellung von Aluminiumfluorid.* $Al_2(SiF_6)_3$ wird durch Erhitzen zers. Das entstehende SiF_4 wird mit HF in H_2SiF_6 umgewandelt, die dann mit Al_2O_3 wieder zu $Al_2(SiF_6)_3$ gebunden wird. Das Al-Fluorsilicat wird in einem Al-Ofen bis auf etwa 600° erhitzt. Die gebildete H_2SiF_6 wird in Pb-Behältern aufgefangen. Das erhaltene Al_2F_6 ist wasserfrei u. enthält nur Spuren von Pb, Si u. Fe. (**E. P. 421 139** vom 7/11. 1933, ausg. 10/1. 1935.) HOLZAMER.

James Wilkinson & Son Ltd. und **Christopher John Saurin**, Sheffield, England, *Herstellung von Aluminiumfluorid.* 170 (Gew.-Teile) $Al(OH)_3$ mit 60% Al_2O_3 werden mit 1584 30%ig. wss. H_2SiF_6 in einem innen verbleiten Behälter, der sowohl mit Dampf beheizt als auch mit W. gekühlt werden kann, umgesetzt. Nach dem Kochen der Mischung bei 110° wird abgekühlt u. dann 200 60%ig. wss. H_2SiF_6-Lsg. hinzugesetzt. Unter Ansteigen der Temp. fällt Al_2F_6-Hydrat aus. Der Nd. wird dann abfiltriert u. in einem Al-Behälter gewaschen. Dieses Hydrat wird dann getrocknet u. durch Erhitzen bis auf etwa 600° entwässert. $Al_2(SiF_6)_3$ kann auch in einem Al-Behälter einer trockenen Behandlung mittels HF zur Überführung in Al_2F_6 unterworfen werden, wobei H_2SiF_6 zurückgewonnen wird. (**E. P. 422 080** vom 3/11. 1933, ausg. 31/1. 1935.) HOLZAMER.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Adolf Dietzel, *Die Aufklärung des Haftproblems bei der Eisenblechemaillierung.* (Vgl. C. **1935**. I. 457.) An Email werden viele Zusätze auf ihre Wrkg. geprüft, Haftung zwischen Email u. Eisen hervorzurufen. Außer Stoffen, die unwirksam waren, ergaben sich 3 Gruppen von „Haftoxyden". 1. Fe_2O_3, Cr_2O_3, CeO_2, TiO_2, V_2O_5, UO_3, Nb_2O_5. Sie bilden mit dem FeO, das von dem Eisen her in Lsg. geht, Verbb. oder Mischkrystalle,

die wie Hammerschlag auf Eisen haften. 2. Oxydationsmittel. Sie befördern die Ausbldg. der Hammerschlaghaftschicht. 3. Oxyde, wie NiO, CoO, Sb_2O_3, die von Fe oder event. FeO zu Metall reduziert werden. Beim Aufbrennen von CoO- bzw. NiO-haltigen Grundemails spielen sich charakterist. Vorgänge ab, die ausführlich beschrieben werden. Die Farbe des Grundes schlägt bei der Red. von CoO zu Co, von Blau nach Graugrün, bei höheren CoO-Konzz. nach Schwarz um. Höhere Oxydationsstufen vom Co sind im Email nicht nachweisbar. In den metall. Ndd., die im Email entstehen, ist neben Ni bzw. Co auch Fe nachweisbar. Eine Kette von Fe/Email mit 10% FeO/Email mit 1% NiO/Ni ergab einen Strom von 0,50 Volt. Bei 0,5% NiO ergab sie 0,47 V, bei 2% NiO 0,52 Volt. Die Schwankungen waren indessen relativ groß. Das Element Fe/aufgebranntes FeO-haltiges Email/Email mit 1% NiO aufgebrannt auf Ni, so daß der Luftsauerstoff nur schwer an die Emailschicht heran konnte, ergab konstant einen Strom von 0,33 Volt. Der Temp.-Koeff. des Elementes wird angegeben. Die Rk.: $2\,FeO + NiO = Fe_2O_3 + Ni$ ergab bei 20% FeO u. 1% NiO in den Emails 0,25 V, mit CoO statt NiO 0,3 Volt. Durch die Ausscheidung von metall. Co oder Ni entstehen beim Aufbrennen des Grundes starke Lokalelemente, die eine starke Zerfressung des Eisens bewirken, so daß das Email in den Verzahnungen fest haftet. Die Rkk. werden durch thermodynam. Überlegungen sichergestellt. Die Haftung des Schmuckemails, bei der sich Metallndd. nicht bilden, wird durch künstliche Aufrauhung unterstützt. In Emailschmelzen läßt sich bei 900° eine Art Knallgaskette erzeugen. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **68**. 3. 20 Seiten bis 85. 3/1. 1935.) LÖFFLER.

—, *Bariumoxyd und Zinkoxyd als emailbildende Oxyde.* Erwiderung auf den Artikel von KAMP (C. **1935**. I. 287). (Glashütte **64**. 809. 3/12. 1934.) LÖFFLER.

K. Kamp, *Nochmals: Bariumoxyd und Zinkoxyd als emailbildende Oxyde.* Bemerkungen im Anschluß an die vorst. referierte Erwiderung. ZnO gibt mit Antimontrübungsmitteln oft metall. Ausscheidungen, deren Analysen mitgeteilt werden. BaO ist als Ersatz für ZnO zu empfehlen. Die Ausdehnung muß dann korrigiert werden. (Glashütte **64**. 855—56. 24/12. 1934.) LÖFFLER.

E. Albrecht, *Abkühlungs- und Erwärmungsgeschwindigkeit von Mehrschichtensicherheitsglas.* Die Güte von Mehrschichtensicherheitsglas wird auch durch die Eigg. bei den höchsten u. niedrigsten Gebrauchstempp. bedingt. Angaben über die Ausführung der Prüfung bei diesen Tempp. unter Berücksichtigung der Erwärmungs- u. Abkühlungsgeschwindigkeit bei Fahrzeuggläsern, Schutzbrillen- u. Gasmaskengläsern. (Glastechn. Ber. **13**. 89—91. März 1935.) SCHEIFELE.

Fritz Ohl, *Der gegenwärtige Stand des Sicherheitsglases.* Als Zwischenschichtmaterial dienen noch Celluloid, Acetylcellulose, Celluloseäther u. Polymerisate organ. ungesätt. Säuren. Außer durch Material u. Dicke der Zwischenschicht läßt sich die Widerstandsfähigkeit des Sicherheitsglases noch beeinflussen durch Verwendung dickerer bzw. von mehr als zwei Glasscheiben, von Glasscheiben oder Zwischenschichten mit Drahteinlage oder von Hartglas. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **68**. 178—80. 21/3. 1935.) SCHEIFELE.

—, *Neues über Sicherheitsglas.* Gebogene Sicherheitsglastafeln mit elast. Zwischenschichten aus Polyacrylsäure- u. Polyvinylverbb. (Pekaglas), die hohe Widerstandsfähigkeit besitzen. Kunstglas aus Polyacrylsäureverbb., das weitgehend licht- u. wetterfest, aber nicht so hart wie Silicatglas ist. Infolge seines geringen spezif. Gewichts wird dieses Kunstglas im Flugzeugbau verwendet. (Metallbörse **25**. 258—59. 27/2. 1935.) SCHEIFELE.

W. N. Grigorowitsch, *Die Härte von Talk beim Brennen.* Die Härte von Talk nimmt beim Erhitzen auf 800° ab, bei 1200° folgt ein plötzlicher Anstieg der Härte, die dann bei höheren Tempp. wieder zurückgeht. Auch die mechan. Festigkeit erreicht ihr Minimum bei 800°, ein Maximum wird bei 1450° gefunden. Die Dauerfestigkeit ist bei gebranntem Talk stets geringer als bei ungebranntem Talk. Für die Praxis erscheint ein Brennen bei 1200—1300° am geeignetsten. (Mineral. Rohstoffe [russ.: Mineralnoe Ssyrje] **9**. Nr. 5. 50—57. 1934.) R. K. MÜLLER.

Alfred B. Searle, *Feuerfeste Massen und Formsande für die Nichteisenmetallindustrie.* Übersicht über die für die verschiedenen Metalle zur Anwendung kommenden Tiegelbaustoffe u. Formsande. (Metal Ind., London **46**. 75—77. 11/1. 1935.) SCHIUS.

Lennart Forsén, *Zur Chemie des Portlandzementes.* III. (II. vgl. C. **1935**. I. 2713.) An Hand der Literatur werden die Rkk. der Klinkerkomponenten mit W. angegeben. Die Zus. des Bodenkörpers bei der Zers. des $3\,CaO \cdot SiO_2$ nähert sich dem $2\,CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$, während die von M. LE CHATELIER u. T. THORVALDSON angegebenen

kalkärmeren Hydrate $CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$ u. $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 \cdot aq$ nach Auslaugung mit größeren Wassermengen entstehen. Als Grund für das Schnellbinden wird die Ggw. von Aluminaten in der Lsg. angesehen, diese werden aber durch geeignete Zusätze, z. B. Gips, wieder ausgefällt. Auf die gegenseitige Koagulation von kolloidal gel. Silicaten mit kolloidal gel. Aluminaten ist auch das Schnellbinden zurückzuführen. Reines $3\,CaO \cdot SiO_2$ bindet langsam ab, auch mit 2% Kalilauge; Schnellbinder ergibt aber KOH-Zusatz in Ggw. von Al-Pulver. Bei der Erhärtung bildet sich zunächst Tetracalciumaluminathydrat, erst einige Stdn. später tritt die Gelbldg. ein. $3\,CaO \cdot Al_2O_3$ ist in Kalkwasser unl., nicht aber das $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$ im Klinker, dessen Neigung zum Schnellbinden durch Steigerung des CaO-Geh. gedämpft werden kann. W. löst $Al(OH)_3$ aus dem Klinker, während abbindeverzögernde Ca-Salze diese Löslichkeit unterdrücken. Durch 30%ig. $CaCl_2$-Lsg. wird jedoch wieder reichlich $Al(OH)_3$ in Lsg. gebracht u. Schnellbinden hervorgerufen. Auch Soda u. Wasserglas wirken in geringer Konz. abbindeverzögernd, in hoher beschleunigend. Das durch diese Zusätze entstehende NaOH fällt in geringer Konz. das $Al(OH)_3$, löst es aber wieder in stärkerer Konz. $Na_2B_4O_7$- u. Na_3PO_4-Lsgg. lassen überhaupt kein Abbinden zustande kommen, ähnlich wirken Zucker u. Eisenhydroxyd, das gelegentlich in den Zuschlagstoffen für die Betonherst. angetroffen wird. — Das „Umschlagen" der Zemente in Schnellbinder wird durch die Bldg. von Halbhydrat bei der Temp.-Steigerung in den Zementmühlen u. auf hohen Alkaligeh. — Bldg. von Alkalisulfat u. $CaCO_3$ — zurückgeführt. Begünstigt man durch geeignete Zusätze die Keimbldg. der mit dem $Ca(OH)_2$ isomorph krystallisierenden Calciumaluminathydrate, z. B. Ca-Salzzusätze, so wird die Erhärtung beschleunigt. Bas. Calciumchlorid wirkt nach JOHNSTONE in der gleichen Weise. (Zement **24**. 139 bis 146. 7/3. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

Lennart Forsén, *Zur Chemie des Portlandzementes.* IV. (III. vgl. vorst. Ref.) Über die in Schweden durchgeführte Zementspezialisierung für verschiedene Verwendungsgebiete wird berichtet. In dem Dreistoffdiagramm C_3A-C_3S-C_4AF wird die C_3S-Ecke für verschiedene Klinker mit dem Kalksättigungsgrad 100, deren hydraul. Modul von 2,0—2,4 u. deren Silicatmodul von 1,2 bis etwa 4 schwankt, dargestellt. Als Wasserbauzemente werden C_2S-reiche u. als Luftbauzemente C_3S-reiche Zemente empfohlen, die sich im Straßenbau nicht gut bewährten. Die Normenfestigkeiten bei Wasserlagerung u. die Auslaugung von reinem Zementmörtel für gewöhnlichen, hochwertigen u. Wasserbauzement werden mit einem Disilicat-Versuchszement verglichen, der sich besonders auch bei der Rißprobe von WERNER u. HEDSTRÖM als überlegen erwies. Schwindmaß u. Wärmeentw. dieses Versuchszements sind besonders klein. (Zement **24**. 191—97. 28/3. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

H. Lafuma und **R. Dubrisay**, *Über den Einfluß von Knochenleim auf hydraulische Bindemittel.* Leim verlängert meist die Bindezeit der Zemente ein wenig. Bei 7, 28 u. 90 Tage lang gelagerten Probekörpern 1 : 5, die mit 3% Leimlsg. angemacht wurden, änderten sich Zug- u. Druckfestigkeit nur unerheblich. An 28 Tage wassergelagerten Mörteln wurde bei Drucken von 2, 4 u. 6 at die Durchlässigkeit in Abhängigkeit vom Leimgeh. bestimmt. Beim Anmachen mit 5% Leimlsgg. statt mit W. sank die Durchlässigkeit, besonders stark bei Hochofenzement; eine weitere Steigerung über 60 g Leim im Liter kann aber wieder sehr ungünstig wirken. Die Wasserlöslichkeit nimmt dann stark zu. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Klinkermineralien scheint durch den Leimzusatz verringert zu werden, die Festigkeit nimmt aber trotzdem bei den mitgeteilten Verss. nicht merklich ab. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **35**. 172. 27/2. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

W. Humm, *Ein neues Verfahren zur Beeinflussung der Verarbeitbarkeit von Beton.* Wenn man dem Beton ca. 0,1% eines „Plastiment" genannten Mittels zusetzt, kann man die Verarbeitbarkeit, die z. B. mit dem Rüttelzylinder bestimmt werden kann (C. **1934**. II. 1512), verbessern bzw. den Wasserbedarf beim Anmachen herabsetzen. Plastiment verzögert den Abbindebeginn. (Beton u. Eisen **34**. 84—85. 5/3. 1935.) GRON.

Sandford S. Cole, *Über die Verarbeitbarkeit von Schamottemörteln.* Die Absetzgeschwindigkeit eines tonigen Bindemittels kann man feststellen, indem man in einem 100-ccm-Standzylinder einen Mörtel 4, 8 u. 24 Stdn. absitzen läßt, nachdem man ihm zusätzlich 50% W. beigegeben hat. Das abgesetzte Vol. soll nicht über 12% betragen. — Die Verarbeitbarkeit kann ähnlich wie bei Zementmörteln als Ausbreitmaß ermittelt werden. Dieses hängt, wie bekannt, von Zusätzen von Elektrolyten u. Kolloiden ab bzw. ändert sich mit dem p_H-Wert. Dieser wurde calorimetr. nach LA MOTTE bestimmt. (J. Amer. ceram. Soc. **18**. 61—64. Febr. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

D. Wilm, U. Hofmann und **K. Endell**, *Über die Bedeutung von Röntgeninterferenzuntersuchungen bei hohen Temperaturen für die keramische Forschung.* (Vgl. C. **1934.** II. 2729.) Röntgenaufnahmen mit einer beschriebenen Kamera für hohe Tempp. ergaben, daß der in der Natur verhältnismäßig verbreitete Hochcristobalit beim Erhitzen ohne Flußmittel bis 1000° auch nach dem Abkühlen noch als Hochcristobalit gefunden werden kann. Erst bei einer Behandlung mit Flußmitteln oder bei höheren Tempp. (1400°) wandelt er sich beim Abkühlen bei etwa 230° in Tiefcristobalit um. (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **67.** 573—75. 20/9. 1934. Berlin, Techn. Hochsch.) SCHUSTERIUS.

E. G. Richardson, *Kohäsion und Viscosität von Tonen.* Es wird die Anwendung eines Hitzdraht- u. eines Torsionsviscosimeters zur Best. der Viscosität von Schlickern beschrieben. Es werden graph. Kurven für den Zusammenhang des Torsionswinkels des inneren Zylinders mit der Rotationsgeschwindigkeit des äußeren Zylinders gegeben. (J. agric. Sci. **23.** 176—84. 1933. Newcastle-upon-Tyne, Armstrong Coll.) SCHIUS.

P. J. Freeman, *Zementprüfung.* Die Erfüllung der Gütebedingungen, denen die für Talsperrenbauten (Norris- u. Wheelerdämme) bestimmten Zemente zu genügen hatten, wurde fortlaufend kontrolliert. Der Prüfungsbericht mit Angabe der mineral. Zus. der geprüften Zemente ist abgedruckt. (Rock Products **38.** Nr. 3. 44—47. Febr. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

Ferro Enemal Corp., übert. von: **Glenn H. Mc Intyre** und **Robert W. Stuart**, Cleveland, Oh., V. St. A., *Herstellung von Emailfritten.* Die Rohstoffgemische werden dem Schmelzofen fortlaufend zugeführt. Eine für die Durchführung des Verf. geeignete Vorr. wird beschrieben. (**Can. P. 331 116** vom 11/7. 1932, ausg. 21/3. 1933.) MARKH.

Stratmore Co., übert. von: **Herbert R. Stratford**, Cleveland, O., V. St. A., *Schleifscheibe*, bestehend aus mehreren dünnen Lagen *Cellulosehydrat*, die mittels eines Klebstoffes u. einem dazwischen gestreuten Schleifmittel unter Druck verbunden sind. Die Vereinigung kann auch durch Vulkanisieren der Celluloseschichten mit $ZnCl_2$, Auswaschen u. Pressen erfolgen. (**A. P. 1 954 655** vom 15/10. 1931, ausg. 10/4. 1934.) SALZMANN.

Corning Glass Works, Corning, N. Y., V. St. A., *Herstellung von hitzebeständigem Borosilicatglas*, das 80—90% SiO_2 u. daneben *Fluor* in solcher Menge enthält, daß die Menge der analyt. bestimmbaren Alkalioxyde zu der Fluormenge weniger als 4 zu 1 beträgt. Die Menge SiO_2 u. B_2O_3 steht im Verhältnis zwischen 6 u. 12 zu 1. Ein Glas enthält z. B. über 80% SiO_2, weniger als 5% Na_2O, mehr als 7% B_2O_3 u. mehr als 0,75% F. — Als Ausgangsstoffe werden z. B. benutzt 825 (Teile) Sand, 195 Borsäure, 65 Kryolith, 7 Tonerde u. 10 NaCl. Die Glasanalyse ergab 85% SiO_2, 10,3% B_2O_3, 1,9% Al_2O_3, 2,2% Na_2O, 1,1% F u. 0,058% Cl. (**E. P. 420 054** vom 27/6. 1934, ausg. 20/12. 1934.) M. F. MÜLLER.

Dynamit-Actien-Ges. vormals Alfred Nobel & Co., Troisdorf, Deutschland, *Herstellung von Augengläsern für Gasmasken* unter Verwendung von *Polyvinylverbb.*, insbesondere des schwer brennbaren *Polyvinylchlorids* oder von gemischten Polymerisaten, z. B. von Vinylchlorid u. anderen polymerisierbaren organ. Verbb., wie *Acrylsäureester* oder *Vinylacetat.* Geeignete Zusatzstoffe sind Weichmachungsmittel, Wachse oder wachsähnliche Substanzen, schwer flüchtige Lösungsmm. (**E. P. 419 586** vom 29/5. 1934, ausg. 13/12. 1934. D. Prior. 27/6. 1933.) M. F. MÜLLER.

N. V. Maatschappij tot Beheer en Exploitatie van Octrooien, Holland, *Herstellung von porzellanähnlichen Gegenständen* aus leicht schmelzbarer Glasmasse. Die M. wird geschm. u. in üblicher Weise geformt. Das Formprod. wird mit W. 6 bis 10 Stdn. bei 280—300° ausgekocht, wodurch die l. alkal. Bestandteile entfernt werden. Die keram. Prodd. besitzen starke Widerstandsfähigkeit gegen chem., mechan. u. therm. Einflüsse. In einem Beispiel werden Reagensgläser mit W. in einem Autoklaven ausgekocht. (**F. P. 771 639** vom 11/4. 1934, ausg. 13/10. 1934. D. Prior. 28/4. 1933.) M. F. MÜLLER.

Felix Singer, South Croydon, England, *Herstellung von gegen Alkali und Alkaliverbindungen widerstandsfähigen keramischen Gegenständen* aus Massen von der Zus. $RO \cdot Al_2O_3$, dad. gek., daß 1. das Radikal RO von 2 oder mehr verschiedenen Basen gebildet wird, u. daß die Gegenstände unter Vermeidung der Bldg. von Spinellkrystallen über 1 μ Größe gebrannt werden, — 2. mindestens einer der RO- bzw. Al_2O_3-Bestandteile nicht als Oxyd, Hydroxyd oder Carbonat, sondern als Sulfat, Chlorid oder in Form eines anderen Salzes zur Einführung gelangt, — 3. dem Ausgangsmaterial SO_3-Ionen

enthaltende anorgan. Stoffe zugesetzt werden, oder ein diese Stoffe enthaltendes Ausgangsmaterial verwendet wird. (**D. R. P. 609 806** Kl. 80b vom 19/12. 1928, ausg. 27/2. 1935.) HOFFMANN.

Steatit-Magnesia Akt.-Ges., Berlin-Pankow, *Herstellung von keramischen Gegenständen* durch Formen u. Brennen von Gemischen aus tonigen Stoffen u. Be-Verbb., dad. gek., daß 1. als Formmasse prakt. quarz- u. feldspatfreie Gemenge aus Ton, Kaolin o. dgl. u. Be-Silicaten verwendet werden, — 2. dem Versatz alkalifreie Flußmittel mit Ausnahme von Mg-Silicaten zugesetzt werden. (**D. R. P. 608 949** Kl. 80b vom 21/10. 1931, ausg. 4/2. 1935.) HOFFMANN.

Siemens & Halske Akt.-Ges. (Erfinder: **Reinhold Reichmann**), Berlin-Siemensstadt, *Feststellen der Eignung von calcinierten unplastischen Metalloxyden für die Herstellung keramischer Körper nach dem Gießverfahren*, dad. gek., daß 1. die Oxyde in an sich bekannter Weise mit organ. Farbstoffen behandelt werden, durch welche sie nach ihrem Krystallisationszustand mehr oder weniger stark gefärbt werden, so daß aus der Verschiedenartigkeit der Farbstoffaufnahme der Krystallisationszustand festgestellt werden kann, — 2. ein quantitativer Rückschluß auf die Menge des Anteils an bestgeeigneten Oxyden in der Weise gezogen wird, daß in an sich bekannter Weise der Farbverlust der zur Behandlung der Oxyde benutzten Farblsg. colorimetrisch bestimmt wird, — 3. in an sich bekannter Weise Al_2O_3 mit Alizarinrot behandelt wird. (**D. R. P. 609 345** Kl. 42k vom 19/11. 1932, ausg. 13/2. 1935.) HOFFMANN.

Metallgesellschaft Akt.-Ges. (Erfinder: **Helmut Wendeborn**), Frankfurt a. M., *Herstellung von Zement aller Art*, z. B. Portland- oder Tonerdezement o. dgl., durch Brennen der mit Rückgut gemischten Ausgangsstoffe auf feststehenden oder wandernden Rosten, wobei die für das Verf. erforderliche Wärme durch Verbrennung des der Beschickung beigemischten Brennstoffes mittels durch die gezündete Beschickung hindurchgesaugter oder hindurchgedrückter Luft erzeugt wird, dad. gek., daß 1. die Ausgangsstoffe der übrigen Beschickung für den Verblaserost in Schlammform, z. B. als Dickschlamm, zugefügt werden, so daß sie die für das Gemisch aus 1 (Teil) Ausgangsstoffen, 0,8—2,5 Rückgut u. Brennstoff erforderliche, unter 20%, z. B. 10%, betragende Feuchtigkeit oder einen großen Teil derselben liefern, — 2. das Rückgut in Körnungen unter etwa 10 mm, z. B. 0—3 mm, Korngröße verwendet wird, — 3. die Beschickung für den Rost aus mehreren übereinanderliegenden Schichten besteht, die unter sich verschiedene Brennstoff- u. Rückgutgehh. aufweisen. — Ein weiterer Patentanspruch betrifft eine Vorr. zur Durchführung dieser Verff. (**D. R. P. 609 839** Kl. 80c vom 5/4. 1933, ausg. 26/2. 1935 u. **Ind. P. 20 775** vom 9/4. 1934, ausg. 15/12. 1934.) HOFFMANN.

Maschinenfabrik Imperial G. m. b. H., Meißen, Sa., *Trocknung von auf Filtern entwässertem Zementrohschlamm* vor der Aufgabe in den Drehrohrofen, dad. gek., daß der von dem Abnahmeband eines Saugzellendrehfilters aufgenommene Zementkuchen im Abnahmeband vorgetrocknet wird, wonach der Kuchen aus dem Abnahmeband mittels einer an sich bekannten Vorr. entfernt u. in einer weiteren Trockenvorr. fertig getrocknet wird. — Vorr. zur Durchführung dieses Verf. werden beschrieben. (**D. R. P. 608 899** Kl. 80c vom 13/7. 1930, ausg. 2/2. 1935.) HOFFMANN.

Pierre Joseph Jeunehomme, Belgien, und **Fernand Labassé**, Frankreich, *Herstellung von Zementgegenständen mit emailartiger Deckfläche.* Tonerdehaltiger Zement wird mit 10% Bariumaluminat u. 4% Wasserglas vermischt. Nach dem Anmachen dieses Gemisches mit W. wird der Mörtelmasse noch Gips oder $Fe_2(SO_4)_3$ u. gegebenenfalls etwas Borsäure zugesetzt. Die M. wird in Formen verformt, welche eine glatte Grundfläche besitzen. (**F. P. 771 128** vom 25/6. 1932, ausg. 1/10. 1934. Belg. Prior. 9/6. 1932.) HOFFMANN.

American Cement Paint Co., Rossville, Ga., übert. von: **William P. D. Moross**, Chattanooga, Tenn., V. St. A., *Zementfarbe*, bestehend aus einer pulverförmigen Mischung aus 100 (Gewichtsteilen) Portlandzement, 10—50 $CaCO_3$, 2—10 Kaolin, 2 bis 10 Talk, 2—10 $Ca(OH)_2$ (I), 2—10 $Al_2(SO_4)_3$ (II), 1—5 Borax u. 2—10 Casein. Beim Anmachen der Mischung mit W. tritt I mit II in Rk.; das hierbei entstehende $CaSO_4$ wirkt verzögernd auf das Abbinden des Zements. (**A. P. 1 978 141** vom 19/6. 1930, ausg. 23/10. 1934.) HOFFMANN.

John Manderson Evans, San Francisco, Cal., V. St. A., *Wasserdichtmachen von Zement.* Der Zement wird mit Ton vermischt, welcher polymerisierte harzige Asphaltsubstanzen enthält. (**Can. P. 330 109** vom 20/2. 1932, ausg. 14/2. 1933.) HOFFMANN.

Ig. Osers, Wien, *Nichtschwitzende Gefäße, insbesondere Wandbehälter.* Diese werden aus Asbestzement oder ähnlichen Stoffen hergestellt. Sie können mit einer aus

Wasserglas u. Sand oder Asbest bestehenden Paste überzogen werden. Asphalt, Harz o. dgl. wasserdichtmachende Stoffe können der Asbestzementmasse zugesetzt werden. (Oe. P. **139114** vom 10/11. 1932, ausg. 25/10. 1934.) HOFFMANN.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

L. Reimer, *Kunstdünger oder Naturdünger.* Hinweis auf einige Stoffe (J, B, weibliches Geschlechtshormon, Auxin u. Heteroauxin), die zwar in natürlichen (Chilesalpeter, Harn, Stallmist), aber nicht in synthet. Düngemitteln vorhanden sind u. schon in geringster Menge große Wrkgg. auslösen. (Z. Volksernährg. **9.** 359—60. 5/12. 1934.) LUTHER.

Walter Sauerlandt, *Untersuchungen über den Stallmist.* Bei etwa 300 ostpreuß. u. 17 württemberg. Stallmistunterss. aus vorwiegend bäuerlichen Betrieben war der Geh. an N u. P annähernd gleich, während der an K in Württemberg niedriger war. Besprechung des jährlichen Anfalles von verfügbarem Mist, der Höhe der Mistdüngung (ca. 70 Doppelzentner je ha landw. genutzter Fläche) u. Hinweis auf die Höhe des Ersatzes der Nährstoffe durch Stall- u. Handelsdünger. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. B. **13.** 433—52. Nov. 1934. Königsberg i. Pr., Pflanzenbauinst. d. Univ.) LUTHER.

J. Weigert und **F. Fürst**, *Versuche mit Gärstattdünger und gewöhnlichem Stallmist.* Es wird über 10jährige Verss. mit gewöhnlichem Stallmist, Gärstattheiß- (nach dem Verf. von KRANTZ) u. -kaltmist, behelfsmäßigem Gärdünger u. Frischmist berichtet. Eingehende Besprechung der Temp.-Messungen, der Beschaffenheit der fertigen Vergleichsdünger am Schlusse der Lagerung sowie der Lagerungsverluste u. des Nährstoffgeh. der Vers.-Dünger. Bei den Feldverss. wurden miteinander verglichen: 1. Gewöhnlicher Stallmist u. Gärstattheißmist, a) bei Verabreichung gleicher Mengen, b) bei Verabreichung gleicher N-Mengen, c) bei Zugrundelegung gleichen Ausgangsmateriales; 2. Gärstattheiß- u. -kaltmist; 3. Gärstattheißmist u. behelfsmäßiger Gärdünger; 4. Frischmist u. gelagerter Dünger; 5. Herbst- u. Frühjahrsverabreichung. Die Vers.-Ergebnisse werden ausführlich besprochen. Die Nachwrkg. zu Getreide war sehr gering, bemerkenswerte Unterschiede zwischen den einzelnen Düngerarten ergaben sich hierbei nicht. Zwischen dem allerdings besonders sorgfältig behandelten gewöhnlichen Stallmist u. dem nach dem KRANTZschen Heißgärverf. hergestellten Mist ergaben sich im Wrkg.-Wert keine so großen Unterschiede, daß eine allgemeine Einführung des letzteren empfohlen werden kann. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. B. **13.** 473—510. Dez. 1934. München, Bayer. Landesanst. f. Pflanzenbau u. -schutz.) LUTHER.

Gerlach, *Wirkt Superphosphat schneller als Thomasmehl? (Zu den Ausführungen von Herrn Dr. Wilhelmj in seinem Aufsatz.)* (Vgl. GERLACH, C. **1934.** II. 4010 u. WILHELMJ, C. **1935.** I. 1291.) Vf. widerlegt die Behauptung WILHELMJS, eine beliebige Probe herausgenommen zu haben, rechtfertigt die Ausschaltung der Verss. auf dem sauren Sandboden u. hält die Behauptungen aufrecht, daß stark saure Sandböden allein durch Verwendung von Thomasmehl vielfach nicht genügend entsäuert werden können u. daß auf dem gekalkten Sand- u. dem Lehmboden SiO_2 keine zusätzliche Wrkg. auf den Ertrag ausgeübt hat, sondern daß die bessere Wrkg. der SiO_2-reichen Thomasmehle lediglich auf deren erhöhter Citronensäurelöslichkeit beruhte. (Phosphorsäure **4.** 747—48. 1934.) LUTHER.

C. Krügel, **C. Dreyspring** und **W. Heinz**, *Über den leichtlöslichen Phosphorsäurevorrat von Ackerkrume und Untergrund.* Unterss. an 113 ganz verschiedenen Böden nach dem Verf. der beiden letzten Vff. (C. **1935.** I. 141) ergaben: Die Krume enthält fast ausnahmslos wesentlich mehr ll. P_2O_5 als der Untergrund, so daß dieser als P_2O_5-Quelle gegenüber ersterer stark zurücktritt. In der Krume befindet sich der Hauptanteil der ll. P_2O_5 in der obersten tätigen Schicht bis zur Tiefe von 5—10 cm, so daß statt der bisher üblichen Mischprobe aus der Gesamtkrume künftig aus der oberen u. unteren Krumeschicht getrennte Proben zur P_2O_5-Unters. entnommen werden sollten. Die Ansicht, daß die Dünger-P_2O_5 ausgewaschen oder in tiefere Schichten gespült u. dadurch den Pflanzenwurzeln entzogen wird, trifft nicht zu, so daß die Dünger-P_2O_5 auch bei starken Gaben tatsächlich nicht verloren geht, sondern ihre Reste verbleiben in der Krume u. stellen leichtzugängliche P_2O_5-Reserven für die Pflanzen dar. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **36.** 224—36. 1934. Hamburg, Landw. Vers.-Station.) LUTHER.

M. Trénel und **F. Alten**, *Die physiologische Bedeutung der mineralischen Bodenacidität.* III. *Worauf beruht die toxische Wirkung des Aluminiums?* (II. vgl. C. **1934.** II. 117.) Bei W.-Kulturverss. wurden die Maispflanzen mit steigenden Al-Gaben zunehmend geschädigt u. zwar die Wurzeln stets früher als die Sprossen. Bei getrennter Wurzelernährung zeigte nur der in die Al-Lsg. eintauchende Strang eine Schädigung, der andere dagegen bei gleichsaurer Rk. eine völlig n. Entw. Wurde dem einen Wurzelstrang nur Al-Salz geboten, starb dieser ab, ohne daß die Pflanze selbst geschädigt wurde. Das Al-Ion muß demnach als ein spezif. Wurzelgift angesehen werden, wobei die H-Ionen innerhalb der im Boden prakt. auftretenden Spanne nur insofern Bedeutung haben, als sie die Existenz der Al-Ionen bedingen. Besprechung des Wachstumsverlaufes, der Schädigungen sowie der Nährstoff-, Al- u. P_2O_5-Aufnahme. Al wird in oder an der Wurzel niedergeschlagen, denn in den Blättern auch der stark geschädigten Pflanzen wurde nicht mehr Al gefunden als in denen gesunder. Im Gegensatz zu Sand- u. Bodenverss. erwies sich in W.-Kulturen auch Tonerdehydrat als äußerst schädlich. (Angew. Chem. **47.** 813—20. 15/12. 1934. Berlin-Lichterfelde, Landw. Vers.-Station.) LUTHER.

Stefan Mautner, *Untersuchungen über die Pufferwirkung der Böden.* Die schwachen organ. Säuren üben auf den Boden eine auslaugende u. eine sauer machende Wrkg. aus, von denen erstere an sich nicht schädlich ist, wenn der Boden genug adsorbierte Bestandteile enthält. Letztere ist dagegen schädlich, weil das Wachstum in saurem Medium im allgemeinen ungünstiger ist. Die Grenze der Unschädlichkeit der Säurezugabe wird als Pufferfähigkeit der Böden gegenüber Säuren bezeichnet. Auf Grund seiner Verss. konnte Vf. über deren prakt. Anwendung bisher nur ermitteln, daß Böden mit der Pufferfähigkeit < 1 sauer wirkende Düngemittel nicht ohne Bedenken verabreicht werden dürfen. Die Zahl der puffernd wirkenden Bestandteile steht in einem ausführlich beschriebenen Zusammenhang mit den S-Werten. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **36.** 353—62. 1934. Parkan, Tschechoslowakei.) LUTHER.

W. U. Behrens, *Die Ertragsschwankungen bei Vegetationsversuchen in Zylindern.* Aus dem Umstand, daß bei einem 5jährigen Vers. in Zinkzylindern trotz sorgfältigster Füllung zwischen den Erträgen der einzelnen Zylinder in aufeinanderfolgenden Jahren keine Beziehungen bestanden, wird geschlossen, daß die Ertragsschwankungen nicht auf Bodenungleichheiten beruhten. Es wird daher nicht für nötig erachtet, vor Anstellung eines Vers. die Zylinder auf Gleichmäßigkeit zu prüfen. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **36.** 348—53. 1934. Berlin, Inst. f. Agrik.-Chemie u. Bakt. d. Univ.) LUTHER.

F. K. Hartmann und **F. Meyer**, *Über Schwankungen der Analysenresultate im Salzsäureauszug unter besonderer Berücksichtigung von SiO_2 und Al_2O_3.* Beitrag zur Festlegung von Analysenmethoden für die chem. Unters. von Waldböden. An verschiedenen Waldbodentypen wurden nach dem Verf. der Preuß. Geolog. Landesanstalt durch Auszug mit h. HCl mehrfache Parallelbestst. ausgeführt, bei denen SiO_2 u. Al_2O_3 sowohl mengenmäßig, wie bei Trennung nach Horizonten verschiedenartig schwankten. Als Hauptursache für die beobachteten Schwankungen u. das planlose In-Lsg.-Gehen von Al_2O_3 wird die durch das angewandte Verf. vorgeschriebene ausschließliche Verwendung von h. HCl angesehen, so daß zur Beseitigung dieser Mängel die von k. HCl vorgeschlagen wird. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **36.** 196—224. 1934. Harburg-Wilhelmsburg, Forschungsinst. f. Waldboden- u. Vegetationskunde.) LUTHER.

Hanns Keller, *Kritische Bemerkungen zur Methodik der Düngerbedarfsermittlung.* Nach Ansicht des Vf. werden durch keines der üblichen Laboratoriumsverff. zur Düngerbedarfsermittlung einwandfreie u. allgemeingültige Ergebnisse erzielt, da sie als Relativmethoden nur regionale Gültigkeit haben, aber nicht die absol. Erkenntnis der dynam. Vorgänge im Verbande Boden: Pflanze bieten, die erst die Lsg. des der Düngerberatung gestellten Problems bringen kann. Als vorläufige Kompromißlsg. wird eine Kombinationstechnik vorgeschlagen, also Anwendung eines handlichen, einfachen u. raschen Laboratoriumsverf. (Schnellmethode) u. gleichzeitige Kontrolle desselben durch einen Gefäßvers. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A. **36.** 320—35. 1934. Wien, Lehrkanzel f. Pflanzenbau d. Hochschule f. Bodenkultur.) LUTHER.

Biagio Enrico Panza, Genua, *Phosphatdüngemittel.* Ein Gemisch aus Rohphosphat u. $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4 oder $CaSO_4$ wird in Ggw. von W. feinst gepulvert u.

innig vermengt. Ein Teil des $Ca_3(PO_4)_2$-Geh. des Rohphosphates wird in $CaHPO_4$ u. $CaH_4(PO_4)_2$ übergeführt. (**It. P. 274 511** vom 6/10. 1928.) KARST.

Gewerkschaft Victor Stickstoffwerke, Castrop-Rauxel, *Düngemittel.* Bei der Herst. von streufähigen Düngemitteln aus anorgan. Säuren oder Säuregemischen u. NH_3 findet die Verdampfung des mit den Säuren eingeführten W. getrennt in einem besonderen Teile der Apparatur statt (Verdampfer), während die Neutralisation in einem anderen Teile des App., einem Neutralisationsgefäß, unter höherem Druck vor sich geht, welches konzentr. im Verdampfer angeordnet ist. Das Neutralisationsgefäß endet im Verdampfer selbst u. besteht aus einem zylindr. Einhängerohr ohne Boden. Der höhere Druck im Neutralisator wird mittels eines Drosselventils aufrecht erhalten. Die Zufuhrleitung für die frische Säure mündet in eine Umlaufleitung, die den Verdampfer mit dem Neutralisator verbindet. Das Verf. eignet sich besonders zur kontinuierlichen Herst. von *Ammonsulfatsalpeter.* Verstopfungen der Verbindungsleitungen werden vermieden. (**E. P. 417 886** vom 13/4. 1933, ausg. 8/11. 1934. D. Prior. 23/6. 1932.) KARST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Heinrich Heimann**, Dessau, **Fritz Ackermann** und **Erich Schubert**, Wolfen, Kr. Bitterfeld), *Herstellung eines neutralen, Phosphorsäure in citratlöslicher Form enthaltenden Mischdüngers,* dad. gek., daß man den Aufschluß mit HNO_3 unter gleichzeitigem oder nachträglichem Zusatz der NH_4- oder K-Salze der H_2SO_4 oder H_3PO_4, oder H_2SO_4 u. H_3PO_4 bzw. unter teilweisem Ersatz der Salze durch diese Säuren selbst durchführt, die Aufschlußmasse mit NH_3 bis zur Neutralität behandelt u. gegebenenfalls mit einem weiteren Kalisalz versetzt. Hierbei werden auf je 100 Teile Rohphosphat je nach seiner Herkunft die 20—35 Teilen 100%ig. H_2SO_4 oder 15—30 Teilen 100%ig. H_3PO_4 entsprechenden Mengen ihrer NH_4- oder K-Salze oder ihrer Gemische mit diesen Säuren selbst bzw. ein Gemisch dieser verschiedenen Komponenten in beliebiger Zus., aber innerhalb der angegebenen Grenzen, verwendet. Das nicht für den Aufschluß bestimmte K-Salz kann in einem früheren Stadium des Prozesses zugefügt werden. (**D. R. P. 609 686** Kl. 16 vom 22/1. 1927, ausg. 21/2. 1935.) KARST.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung des Benzoesäureesters des Crotonaldehydcyanhydrins,* dad. gek., daß man *Crotonaldehyd* (I), ein *Alkalicyanid* u. *Benzoylchlorid* (II) in Ggw. von W. aufeinander einwirken läßt. Zweckmäßig wird die Rk. in Ggw. eines Lösungsm., beispielsweise in Ggw. von Bzl. u. bei niedriger Temp., z. B. unter 5° ausgeführt. — In ein Gemisch von 35 (Gewichtsteilen) I, 35 Bzl. u. 70,3 II wird unter Rühren bei —10° eine Lsg. von 28 NaCN in 56 W. eintropfen gelassen. Nach dem Eintragen u. Trennen des Rk.-Gemisches von der NaCl-Lsg. wird die benzol. Lsg. des Esters über $CaCl_2$ getrocknet u. im Vakuum dest. Ausbeute nahezu quantitativ. $Kp._4$ 128—129°. Nach dem Erstarren schm. der Ester bei 30—31°. Das Prod. soll als *Insekticid* verwendet werden. (**Schwz. P. 169 041** vom 19/5. 1933, ausg. 16/7. 1934. D. Prior. 10/8. 1932.) GANTE.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

E. Trebesius, *Wirtschaftliche Verarbeitung armer deutscher Eisenerze. Ein neues Rennverfahren.* Vf. weist auf die wirtschaftliche Bedeutung eines neuen deutschen Rennverf. hin. (Maschinenschaden **12**. 47. 1935.) BAUKLOH.

W. Baukloh und **R. Durrer**, *Über die Primärreaktion der Metalloxyde mit festem Kohlenstoff.* (Vgl. C. **1934**. II. 2125.) Es wird über Verss. mit verschiedenen Metalloxyden (FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4; MnO, Mn_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4, ferner NiO, Ni_2O_3, NiO_2; Co_3O_4, CoO; Cr_2O_3; ZnO; Cu_2O, CuO; SnO_2, PbO, Pb_2O_4, SiO_2) u. Ceylongraphit im Vakuum bei Tempp. bis 1100° berichtet, welche über den Grad der Bldg. von CO bzw. CO_2 Auskunft geben. Das Verhältnis CO/CO_2 wird in erster Linie durch den O_2-Druck u. die Reduzierbarkeit der Oxyde bestimmt u. zwar nimmt die Menge an gebildetem CO_2 zu mit zunehmendem O_2-Druck u. mit zunehmender Reduzierbarkeit der Oxyde. Oxyde, die leicht reduziert werden können, wie z. B. CuO oder PbO, bedingen fast 100%ig. Bldg. von CO_2, so daß in diesen Fällen die Rk. $CuO + C \rightleftharpoons Cu + CO_2$ nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Die Tatsache, daß Oxyde, die reichlich u. leicht O_2 abgeben, wie z. B. MnO_2 zusammen mit Kohlenstoff in erster Linie die Bldg. von CO_2 bedingen, berechtigt zu der Annahme, daß Kohlenstoff in Ggw. von Luft zu CO_2 verbrennt. (Carnegie Scholarship Mem. **23**. 1—12. Z. anorg. allg. Chem. **222**. 189—200. 8/3. 1935. Berlin.) EDENS.

N. L. Evans, *Die Verwendung von Soda in Eisen- und Stahlwerken.* Es wird die Verwendung von Soda im Kupolofenbetrieb erörtert. Die Vorteile liegen hauptsächlich in der entschwefelnden Wrkg. Neben diesem Einfluß wirkt die Soda günstig auf die Entgasung des Eisens, auf die Verfeinerung des Graphits u. die Verarbeitbarkeit. Den Ausführungen folgt eine Diskussion. (Foundry Trade J. **52**. 235. 239. 4/4. 1935.) BAUKL.

Marcel Guédras, *Betrachtungen zur Entschwefelung des Stahles.* Vf. gibt eine Übersicht über die Entschwefelung durch Schlackenrkk., die insbesondere im Elektrostahlofen zu realisieren sind. Als die klass. Entschwefelungsrk. wird angesehen: $FeS + CaO + C = CaS + Fe + CO$ — 32,040 cal. Die Rk. wird durch steigende Temp. in Richtung der Stahlentschwefelung begünstigt. Die Ggw. von CaC_2 in der Schlacke wird gefordert, da es wichtig für die Desoxydation ist. Es wird auf die Bedeutung der Reversibilität dieser Rkk. für die Entschwefelung hingewiesen ($Ca + FeS \rightleftharpoons CaS + Fe$ u. $FeO + CaS \rightleftharpoons CaO + FeS$). Im Martinofen wird die Entschwefelung niemals vollständig verlaufen, weil einmal die Temp. niedriger ist als im Elektroofen, u. weil weiterhin die Ofengase im Martinofen mehr oder weniger Schwefel enthalten, der von der Schlacke aufgenommen wird u. sich nach den Gleichungen umsetzt:

$$CaO + SO_2 + O = SO_4Ca \text{ u. } SO_4Ca + 4\,Fe = 3\,FeO + FeS + CaO.$$

Weiterhin wird die Möglichkeit der Verwendung von $CaCl_2$ nach den Umsetzungen: $FeS + CaCl_2 = FeCl_2 + CaS$ u. $FeCl_2 + CO = Fe + COCl_2$ erörtert. Das $CaCl_2$ kann auch durch $MgCl_2O$ ersetzt werden. Daneben wird auf die Verwendungsmöglichkeit von K_2O, $4\,SiO_2Al_2O_3K_2O$ u. $6\,SiO_2Al_2O_3K_2O$ hingewiesen. Die Wärmetönungen folgender Rkk. werden angegeben: $FeS + CaO + C = Fe + CaS + CO$ —32,040 cal (endotherm); $FeS + Mn = Fe + MnS$ +21,000 cal (exotherm); $MnS + FeO = MnO + FeS$ +36,000 cal; $FeS + K_2O + C = K_2S + CO + Fe$ +10,460 cal; $FeS + K_2O = K_2S + FeO$ +47,100 cal. (Aciers spéc. Mét., Alliages **9** (10). 627—28. Nov. 1934.) BAUKLOH.

E. Maurer und **W. Bischof**, *Das Verhalten des Gasschwefels beim Siemens-Martin-Verfahren.* Vff. ermitteln durch Laboratoriumsverss. das Verh. des Gasschwefels (H_2S u. SO_2) gegenüber fl. Stahl. Es werden die physikal.-chem. Gleichgewichte für die Rk. $FeS + H_2 \rightleftharpoons Fe + H_2S$ u. $FeS + O_2 \rightleftharpoons Fe + SO_2$ im Gebiete des fl. Stahles untersucht. Nach Ansicht der Vff. ist die Verbrennung des H_2S kurz nach Eintritt in den Herdraum prakt. beendet, der S tritt im größten Teil des Herdraumes nur als SO_2 auf. Aus den Laboratoriumsverss. entwickeln Vff. die Voraussetzungen für die Entschwefelung oder Schwefelaufnahme des Stahles im SIEMENS-MARTIN-Ofen, unter besonderer Berücksichtigung der Gaszus. (J. Iron Steel Inst. **129**. 123—49. 1934. Freiburg/Sachsen, Bergakademie.) BAUKLOH.

L. Northcott, *Dendritische Seigerung in Stahlblöcken.* Vf. untersucht die Frage, welche Bestandteile des Stahles die wesentlichste Ursache für die dendrit. Krystallseigerung ausmachen. An Hand einiger Verss. wird gezeigt, daß weder der C- noch der O-Geh. des Stahles sich wesentlich an der dendrit. Seigerung beteiligen, sondern daß diese hauptsächlich durch den P bedingt wird. (J. Iron Steel Inst. **129**. 151—57. 1934.) BAUKLOH.

B. Jones, *Untersuchungen über die Nitrierhärtung von Stählen.* Teil III. Die *Nitrierhärtung von Stählen mit niedrigem Chrom- und Aluminiumgehalt bei verschiedenen Temperaturen (einschließlich Ergebnisse über die Zweistufennitrierhärtung).* (II. vgl. C. **1934**. II. 2884). Es wird über Nitrierverss. bei verschiedenen Tempp. zwischen 460° u. 640° an Nitrierstählen mit niedrigen Cr- u. Al-Gehh., sowie vergleichsweise an Armcoeisen u. an einem C-Stahl, berichtet. Die Cr-Stähle ohne Al weisen schlechte Nitrierergebnisse auf, falls die Nitriertemp. höher als 500° ist; die Oberflächenhärte wird geringer, außerdem verzieht sich das Werkstück. Diese Erscheinung ist auf das Wachsen der Nitridschicht u. auf die Bldg. eines Eisen-Eisennitrid-Eutektoids zurückzuführen. Dagegen härten Stähle mit 1% Al (mit u. ohne Cr) ungefähr gleichartig, ob sie bei 550° oder 500° nitriert werden, nur nimmt bei 550° die Nitriertiefe erheblich zu. Al-haltige Stähle weisen kein Wachsen der Randnitridschicht u. kein Auftreten von Eutektoid auf. Die Nitriereigg. von handelsüblichen Cr-V- u. Cr-Al-Mo-Nitrierstählen werden miteinander verglichen; es zeigt sich, daß die maximale Härte von 895 bzw. 1200 Vickers-Brinelleinheiten durch Nitrieren bei 460—500° erreicht wird. Allgemein zeigt sich, daß bei den meisten Nitrierstählen eine Nitriertemp. von 460° ausreicht, daß aber durch Nitrieren bei 500° die Nitriertiefe größer wird. — Zweistufennitrierhärtung wird an den untersuchten Stählen durchgeführt, indem das erste Nitrieren

bei 500°, das zweite bei 600° erfolgt. Dieses Verf. ist nur vorteilhaft bei Al-haltigen Stählen, wobei eine erhebliche Steigerung der Nitriertiefe eintritt, ohne daß die Oberflächenhärte wesentlich geringer wird. Dies ist auf die stabilisierende Wrkg. des Al zurückzuführen. Cr-Stähle ohne Al lassen sich durch die Zweistufennitrierung nicht verbessern, denn der schlechte Einfluß der höheren Nitriertemp. läßt sich auch nicht durch die vorherige Nitrierung bei tieferen Tempp. beheben. Als maximale Temp. bei der Zweistufennitrierung ist 600° anzusehen. Durch die Nitrierung bei 500° u. anschließend bei 550—600° läßt sich die Nitrierzeit wesentlich verkürzen. (Carnegie Scholarship Mem. **23**. 139—78. 1934. Cardiff, Univ. Coll.) EDENS.

B. Jones, *Untersuchungen über die Nitrierhärtung von Stählen.* Teil IV. *Die Nitrierhärtung von hoch-chromhaltigen Stählen und austenitischen Stählen bei verschiedenen Temperaturen.* (III. vgl. vorst. Ref.). Es wird über Nitrierverss. an verschiedenen austenit. Mn-, Ni- u. Ni-Mn-Stählen sowie an mehreren Stählen mit hohem Cr-Geh. bei Tempp. zwischen 460 u. 640° berichtet. Es zeigt sich, daß es vorteilhaft ist, diese Stähle bei Tempp. über 500° zu nitrieren. Große Oberflächenhärte mit ausgezeichneter Nitriertiefe läßt sich bei austenit. Mn-Stählen, bei 13%ig. Cr-Stahl u. beim 18/8-Stahl durch Nitrieren bei 550° erzielen. Bei den austenit. Mn-Stählen ohne Ni werden durch Nitrieren bei höheren Tempp. fehlerhafte Ergebnisse gefunden, während diese Erscheinungen bei den hoch-Cr-haltigen u. den austenit. Cr-Ni-Stählen nicht auftreten. Cr-Stähle mit mehr als 18% Cr u. Cr-Ni-Stähle mit höheren Gehh. als der 18/8-Zus. entspricht, müssen mindestens bei 600° nitriert werden, um eine einwandfreie Härtung zu erreichen. Bei den Mn-Stählen, die bei 600° nitriert wurden, wird im Gefüge wieder das Auftreten des schädlichen Eisen-Eisennitrids beobachtet, während diese Erscheinung nach Zweistufenhärtung bei 500 u. 600° nicht mehr auftritt. Bei den austenit. hoch-Cr-haltigen Stählen wird bei den höheren Nitriertempp. dasselbe Gefüge beobachtet wie beim Nitrieren der hoch-Cr-haltigen u. der austenit. Cr-Ni-Stähle bei 500° (vgl. Teil II, C. **1934**. II. 2884). (Carnegie Scholarship Mem. **23**. 179—204. 1934. Cardiff, Univ. Coll.) EDENS.

D. A. Kuwakin, *Oberflächenhärtung von Kurbelwellenzapfen mittels der Sauerstoff-Acetylenflamme nach dem Shorterverfahren.* Oberflächenhärtung von Kurbelwellenzapfen aus C- u. Cr-Stahl für den Automobil- u. Traktorenbau mittels einer Sauerstoff-Acetylenflamme nach dem SHORTER-Verf., welches in Deutschland unter der Bezeichnung „Doppel-Duro-Verf." bekannt ist. Beschreibung der Apparatur sowie Zeichnungen u. Wrkg. verschieden geformter Brennerköpfe. Angabe der erzielten Oberflächenhärte. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] **14**. Nr. 8/9. 62—75. Aug./Sept. 1934. NATJ-technolog. Abt.) HOCHSTEIN.

W. J. Skotnikow, *Vergleichende Untersuchungen der Abschreckeigenschaften von Pflanzenölen und anderer Abkühlungsmittel, die die Pflanzenöle beim Härten ersetzen können.* Es wurde untersucht das spezif. Gewicht, die Zähigkeit u. Wärmeleitfähigkeit der Wärmeinhalt, die Siedetemp., sowie die latente Wärme bei der Dampfbldg. von folgenden Abschreckmitteln für die Härtung von Stahl: Hanföl, Leinöl, Rüböl, Spindelöl, Maschinenöl, Naphtha, Masut, Petroleum, Gemische von Leinöl mit Spindelöl oder mit Maschinenöl in verschiedenen Mengenverhältnissen, W. mit verschieden starken Ölschichten, wss. Glycerinlsg. verschiedener Konz., wss. Emulsionen von Seife, sowie von Kalk verschiedener Konz. u. W., das auf verschieden hohe Tempp. erwärmt ist. Die gehärteten Stähle waren reine C-Stähle mit 0,43%, 0,54% u. 0,81% C, sowie Cr-Ni-Stähle mit 0,39% C, 0,48% Cr, 1,26% Ni bzw. 0,35% C, 0,71% Cr, 2,67% Ni. Die Härteunterss. ergaben, daß Pflanzenöle durch erwärmtes W. sowie W. mit Zusätzen an Seife, Kalk, Glycerin, Ölschichten usw. nicht ersetzt werden können, da diese Weichfleckigkeit bei dem gehärteten Stahl erzeugten. Für die Härtung von Schnelldrehstählen, Konstruktionsstählen, sowie C-Stählen mit dünnem Querschnitt können die Pflanzenöle durch Mineralöle mit Tempp. von 50—60° vollkommen ersetzt werden. Für die Härtung von Gegenständen aus beliebigem Stahl ergab Mineralöl (Maschinenöl) mit Zusatz von 20—25% frischem Leinöl gleich gute Resultate wie reines Pflanzenöl. Ein solches Gemisch härtete die Stähle nicht weniger durch als die Pflanzenöle u. verlieh den gehärteten Gegenständen die gleichen mechan. Eigg. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyschlennosti] **14**. Nr. 8/9. 82—90. Aug./Sept. 1934. Zentral-Labor. des 1. Staatswerks in Tula.) HOCHSTEIN.

A. L. Norbury und **E. Morgan**, *Aluminium-Mangan-Siliciumgußeisen.* Es wird über Verss. zur Best. der Brinellhärte, Biegefestigkeit, der magnet. Permeabilität u. der elektr. Leitfähigkeit von Gußeisensorten mit rund 6% Al, 6—19% Mn u. bis

5% Si berichtet. Es zeigt sich, daß bei bestimmten Zuss. Gußeisensorten erzeugt werden können, die sowohl bearbeitbar (Härte: 160 Brinelleinheiten) als auch prakt. unmagnet. (magnet. Permeabilität: 1,1) sind. Die elektr. Leitfähigkeit beträgt ungefähr $^1/_{150}$ microhm pro ccm, die mechan. Eigg. entsprechen denen von Grauguß. Durch Erhitzen auf 400—500° werden diese Gußeisensorten magnet., unterhalb dieser Tempp. sind sie jedoch stabil. Solche Gußeisensorten sind hinsichtlich ihrer Bearbeitbarkeit u. nichtmagnet. Eigg. nicht schlechter als die üblichen nichtmagnet. Gußeisensorten, dafür aber wesentlich billiger. Sie können im Tiegel oder durch Zusatz zum Kupolofeneisen in der Pfanne hergestellt werden. Die beste Zus. ist ungefähr 3,5% C; 3% Si; 9% Mn; 3% Al. Hinsichtlich des Einflusses der Zus. wird festgestellt, daß abnehmender C-Geh. die Festigkeit erhöht, allerdings tritt leicht meliertes Gefüge auf bei dünnen Wandstärken. Zunehmender Si- u. Al-Geh. erniedrigt die Festigkeit u. Zähigkeit, während abnehmende Gehh. wiederum zwar die Festigkeit erhöhen, aber die Neigung zum Auftreten von meliertem Gefüge vergrößern. Zunehmender Mn-Geh. bedingt Neigung zu meliertem Gefüge, während Mn-Gehh. unter 7% zur Folge haben, daß das Material magnet. wird. (Carnegie Scholarship Mem. **23**. 107—24. 1934. Birmingham, Brit. Cast Iron Res. Ass.) EDENS.

E. Pohl, *Über die Verwendung von Nickelstahl im Geschützbau.* Über die mechan. Eigg. verschiedener Ni-legierter Stähle in Abhängigkeit von verschiedenen Wärmebehandlungsarten u. über deren Verwendung zur Herst. von Geschützrohren u. Lafetten. (Nickel-Ber. **5**. 37—39. März 1935. Frankfurt-a. M.) EDENS.

Bassal, *Die Verwendung der Metalle im Ofenbau.* Es werden die Eigg. von Eisen- u. Stahllegierungen besprochen im Hinblick auf die Verwendung dieser Legierungen im Ofenbau, wobei zunächst auf solche Legierungen eingegangen wird, die als Bekleidung von Öfen (z. B. Hochöfen, S. M.-Öfen) verwendet werden. Ferner werden die Legierungen (insbesondere Eisen- u. Stahlguß) besprochen, die in direkter Berührung mit den Flammen verwendet werden, wobei die Verschlechterung der mechan. Eigg. u. die Änderung des Gefüges durch hohe Tempp. erörtert u. auf die Möglichkeit der Verbesserung von hitzebeständigen Stählen eingegangen wird. Weiterhin werden besprochen die Oxydation, Volumenänderung, Änderung der mechan. Eigg. der betreffenden Legierungen bei erhöhten Tempp. Schließlich werden die Legierungen besprochen, die bei elektr. Öfen als Heizelemente verwendet werden. (Chaleur et Ind. **15**. 1120—42. 1934.) EDENS.

M. Kersten, *Physikalische Untersuchungen an neuen magnetischen Werkstoffen.* Es sind Werkstoffe mit außerordentlich kleiner Remanenz entwickelt worden. Über ihre Zus. u. Herst. siehe C. **1934**. I. 3896. Es wurde beobachtet, daß die kleine Remanenz nur bei gewissen ausscheidungsfähigen Legierungen nach einer starken Kaltverformung durch Walzen auftritt. Ergebnisse von Messungen der Koerzitivkraft, des spezif. elektr. Widerstandes, Feststellung der Remanenz u. der Hysteresezahl im Zusammenhang mit Glühungen vor dem Walzen, Zwischenglühungen u. Anlaßbehandlungen bei den verschiedensten Tempp. führen zu folgender Deutung: Während des Walzens entstehen Ausscheidungen, begünstigt durch die hohe, in den einzelnen Gleitebenen entwickelte Temp. Diese Ausscheidungen erfolgen unter der Wrkg. des Walzdruckes in gewisser Symmetrie zur Druckrichtung. Es entsteht in Verb. mit der schon bei kleinen Verformungsgraden ausgebildeten Faserstruktur der kub. Krystallite eine nichtkub. Faser- oder Schichtentextur, die im Sinne der BECKERschen Theorie eine magnet. „Vorzugslage" lotrecht zur Walzebene bewirkt. (Z. techn. Physik **15**. 249—57. 1934. Berlin-Siemensstadt, Zentrallab. des Wernerwerks der SIEMENS & HALSKE Akt.-Ges.) WOECKEL.

M. Kersten, *Bemerkungen zum Aufsatz der Herren O. Dahl und J. Pfaffenberger über „Magnetisches Sonderverhalten kaltgewalzter Eisen-Nickellegierungen durch Ausscheidungshärtung."* (Vgl. vorst. Ref.) Zu der Bemerkung von DAHL u. PFAFFENBERGER (C. **1935**. I. 1113), daß die vom Vf. gestellten Prioritätsansprüche nicht stichhaltig sind, wird entgegnet, daß die Tatsache der Ausscheidungsfähigkeit von Fe-Ni-Cu-Legierungen keinen wesentlichen Teil der Arbeit darstellt, wie auch aus der Zusammenfassung hervorgeht, u. daß von wesentlichen Vers.-Ergebnissen in der Literatur bisher nichts vorweggenommen worden sei. — Zwischen den unabhängig voneinander gefundenen Ergebnissen des Vf. u. von DAHL u. PFAFFENBERGER herrscht gute Übereinstimmung. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **13**. 769. 2/11. 1934.) GOLDBACH.

Martin Kersten, *Über anomale Eigenschaften neuer magnetischer Werkstoffe.* Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. vorst. Reff.) werden weitere Beiträge zur Kenntnis der anomalen Eigg. neuer als „Isoperme" bezeichneter magnet. Werkstoffe gegeben.

An kaltgewalzten Fe-Ni-Cu-Legierungen mit extrem kleiner Remanenz werden durch eine magnet. Spannungsanalyse zunächst die mittleren Eigenspannungsbeträge bestimmt. Es zeigt sich ein starker Anstieg der Eigenspannungen mit wachsendem Cu-Zusatz. Durch Anlaßverss. an den gleichen Legierungen wird nachgewiesen, daß dieser Anstieg der Eigenspannungen offenbar durch Ausscheidungen im Sinne der Ausscheidungshärtung verursacht wird. Der Einfluß der heterogenen Entmischungsvorgänge auf die magnet. Eigg. wird durch das Anlassen harter kaltgewalzter u. weichgeglühter Legierungsproben näher untersucht. Dabei ergeben sich an den harten Bandproben mit 12 u. mit 15% Cu-Geh. nach dem Anlassen auf 600° außergewöhnlich hohe Beträge der Remanenz, die fast die Sättigungsmagnetisierung erreicht. (Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **13**. Nr. 3. 1—9. 16/7. 1934. Berlin/Siemensstadt, Zentrallab. d. Wernerwerks d. Siemens & Halske A.-G.) ETZRODT.

M. Sudin, *Einfluß einer schnellen Abkühlung auf die Bleiverteilung in gegossenem Zink.* Durch schnelle Abkühlung von gegossenen Zn-Blöcken kann man eine sehr feine u. gleichmäßige Verteilung des Pb im Block erzielen. Gefügeunterss. von gegossenen Zn-Blöcken nach verschiedenartiger Abkühlungsbehandlung. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnye Metally] **9**. Nr. 5. 115—20. 1934.) HOCHSTEIN.

Lyall Zickrick, *Wasserstoff verhilft zu besseren Bleikabelmänteln.* Bei einem neuen Preßverf. für Bleikabelmäntel wird durch H_2-Atmosphäre Oxydation verhindert u. günstigste Korngröße erzielt. (Electr. Wld. **105**. Nr. 2. 30—31. Jan. 1935. Schenectady, N. Y., General Electric Comp., Research Labor.) GOLDBACH.

S. A. Pletenew und **W. W. Kusnetzowa**, *Das Verhalten von Antimon bei der elektrolytischen Kupferraffination.* Unters. des Verh. von Sb bei der elektrolyt. Cu-Raffination in Abhängigkeit von der Konz. der Cl-Ionen u. der H_2SO_4, von der Anwesenheit von Beimengungen wie As, Zn, Ni u. a. m. sowie von der Höhe der Badtemp. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnye Metally] **9**. Nr. 4. 49—61. 1934. Elektrochem. Lab. der metallurg. Abteilung von „Ginzwetmet".) HOCHSTEIN.

M. Sch. Chaschchoshejew, *Porosität von Zinnbronzen und der Einfluß der Gießtemperatur auf ihre Eigenschaften.* Unters. über den Einfluß der Gießtemp. (1100, 1150, 1180, 1200 u. 1250°) auf den Fl.-Grad, auf die Struktur u. die mechan. Eigg. einer Zinnbronze. Unters. des Einflusses von Gasen (H_2, CO, SO_2) u. Formsanden auf die Porosität der gegossenen Bronzen. (Metallurg [russ.: Metallurg] **9**. Nr. 7. 80—87. 1934.) HOCHSTEIN.

Eric R. Jette und **Erich Fetz**, *Röntgenographische und Härteuntersuchungen an nickelreichen Nickel-Zinnlegierungen.* An Ni-reichen Legierungen mit 2,5, 5,0, 7,5. 10,0, 15,0 u. 20,0 Atom-% Sn, die aus elektrolyt. raffiniertem Ni mit 0,013% Fe u. 0,11% Co u. aus Sn mit 0,003% Pb u. 0,002% Fe erschmolzen worden waren, werden röntgenograph. u. Härteunterss. durchgeführt. Es ergibt sich, daß die Gitterparameter der festen Lsgg. von Sn in Ni mit zunehmendem Sn-Geh. linear von 3,5151 Å (reines Ni) auf 3,6013 Å bei 10 Atom-% Sn steigen. Die Löslichkeit des Sn in der mit den Ni_3Sn-Krystallen im Gleichgewicht stehenden Ni-reichen α-Phase beträgt bei 500° 0,95, bei 750° 6,0, bei 1000° 10,2 u. bei 1100° 10,8 Atom-%. Die Aushärtbarkeit von Ni-Sn-Legierungen mit 0, 5, 10, 15, 20 u. 24 Gew.-% Sn wird quantitativ untersucht. Die Brinellhärte der gegossenen, ausgeglühten, sowie voll ausgehärteten Legierungen steigt im untersuchten Bereich zwischen 0 u. 25 Gew.-% Sn linear mit dem Sn-Geh. Dabei werden maximale Aushärtungseffekte von etwa 220, 280, 400 u. 490 Brinellhärtegraden in Ni-Sn-Legierungen mit 5, 10, 15 u. 20 Gew.-%, d. h. eine Härtesteigerung von etwa 70, 80, 110 u. 120% gegenüber der Härte beim ausgeglühten Zustand festgestellt. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **14**. 165—168. 1/3. 1935. New York.) GLAUNER.

Siegfried Valentiner und **Gotthold Becker**, *Über das System Nickel-Mangan.* Abgeschreckte, sowie gealterte Ni-Mn-Legierungen mit 0—90% Mn werden röntgenograph. untersucht u. ihre elektr. Leitfähigkeit u. magnet. Eigg. gemessen. Bei den abgeschreckten Legierungen, die bis etwa 80% Mn in einer festen Lsg. von Mn in Ni u. bei über 80% Mn von Ni in β-Mn bestehen, steigt die Gitterkonstante des kub.-flächenzentrierten Gitters mit zunehmendem Mn-Geh. von 0—63% linear von 3,51 auf 3,69 Å u. bleibt dann bei höheren Mn-Gehh. konstant. Die gealterten Legierungen mit 40 bis 70% Mn zeigen ein tetragonal-flächenzentriertes Gitter, dessen Achsenverhältnis c/a sich mit steigendem Mn-Geh. von 0,975 (c = 3,56 Å, a = 3,65 Å) bei 40% Mn auf 0,944 (c = 3,51 Å, a = 3,72 Å) bei 50% Mn ändert, dann bis 70% Mn konstant bleibt u. bei dieser Konz. außerdem noch ein kub.-flächenzentriertes Gitter mit a = 3,66 Å erkennen läßt. — Der spezif. Widerstand der abgeschreckten Legierungen steigt mit zu-

nehmendem Mn-Geh. von $0{,}09 \cdot 10^{-4}\,\Omega \cdot$cm (Wert des techn. Ni) auf $2{,}75 \cdot 10^{-4}\,\Omega \cdot$cm bei 55% Mn stark an u. fällt dann wieder auf $1{,}55 \cdot 10^{-4}\,\Omega \cdot$cm bei 80% Mn. Bei 400 bis 430° gealterte Legierungen zeigen bei etwa 24 u. 55% Mn infolge einer eintretenden Atomordnung 2 Widerstandsminima. Der zwischen —190 u. 20° gültige Temp.-Koeff. des Widerstandes wird ermittelt u. dessen Temp.-Abhängigkeit zwischen 0 u. 600° bei einer Legierung mit 70% Ni u. 30% Mn untersucht. Es ergibt sich, daß im System Mn-Ni die Verbb. Ni_3Mn u. NiMn existieren. Die Magnetisierungskurven zeigen, daß erst im Bereich zwischen 20 u. 35% Mn die magnet. Eigg. des Mn deutlicher hervortreten; von 30% Mn an sind die Legierungen rein paramagnet. Der paramagnet. Charakter bleibt auch beim Altern der Legierungen erhalten. Die bei Legierungen mit 30% Mn beobachtete Temp.-Unabhängigkeit der Magnetisierung im Bereich zwischen —190° u. 420° wird durch den starken Einfluß des Mn erklärt. Das Nichtauftreten des Ferromagnetismus bei den Überstrukturlegierungen mit 50% Mn wird auf das tetragonale Gitter zurückgeführt. (Z. Physik **93**. 795—803. 26/2. 1935. Clausthal, Physikal. Inst. d. Bergakademie.) GLAUNER.

A. I. Beljajew, *Über Aluminiumbäder von hoher Leistung.* Es werden die Vorteile von Elektrolysierzellen mit Strombelastungen von 55—60 000 Amp. gegenüber solchen mit 20 bzw. 32—37 000 Amp. besprochen, Angaben über die Bauart großer Zellen gemacht; die Verwendung geschlossener Zellen mit kontinuierlichen Elektroden wird empfohlen. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] **4**. Nr. 1. 54—58. 1935.) JUNGER.

J. I. Chasanow, *Die elektrolytische Raffination und deren Bedeutung in der Aluminiumindustrie.* Vf. gibt eine Übersicht über die elektrolyt. Verff. zur Al-Raffination von HOOPES, BETTS, HULIN u. berichtet über Verss., bei denen die Raffination mit einem Elektrolyten folgender Zus. durchgeführt wurde: 34% $BaCl_2$, 60% AlF_3, 3% NaF, 2% NaCl u. 0—2% Al_2O_3. Als Anodenmaterial diente eine Legierung mit: Al 86—90%; Cu 8—10%; Fe 2—3%; Si 0,5—2%; Zn $1^1/_2$% u. Pb 0,5%. (Leichtmetalle [russ.: Legkie Metally] **4**. Nr. 1. 45—53. 1935.) JUNGER.

A. Dumas, *Die anodische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen.* Überblick. (Aciers spéc. Mét., Alliages **9**. (10). 550—52. Okt. 1934.) KUTZELNIGG.

G. Elßner, *Das Eloxalverfahren.* Die elektrolyt. Oxydation des Al u. seiner Legierungen sowie die Eigg. der Oxydschichten werden eingehend behandelt. (Oberflächentechnik **12**. 67—72. 19/3. 1935. Leipzig.) KUTZELNIGG.

—, *Das Calcium und seine Metallurgie.* Zusammenfassende Übersicht. Allgemeine Eigg. — Gewinnung, Beschreibung einer Elektrolysenzelle (Abb.) — Verwendung. (J. Four electr. Ind. electrochim. **44**. 16—18. Jan. 1935.) REUSCH.

N. M. Sarubin und **M. W. Ssytin**, *Metallographie des Tantals.* Angaben über die Herst. von Ta-Schliffen, über das Ätzen der Schliffe unter Mitteilung der verwendeten Ätzmittel (HF verschiedener Konz.), über die Ätzwrkg., sowie über Gefügeunterss. mit Mikro- u. Makroaufnahmen u. Unterss. der im Ta eingeschlossenen SiO_2. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **3**. 821—30. Sept. 1934. Metallograph. Lab. d. Elektrokombinatb.) HOCHSTEIN.

W. Ruttmann und **R. Mailänder**, *Ein Beitrag zur Bestimmung der Dauerfestigkeit.* Erörterungen über die theoret. u. die prakt. Dauerstandfestigkeit; Verff. zur Best. der letzteren; Art der bildlichen Darst. der Vers.-Ergebnisse; fremde u. eigene Langzeitverss. mit niedrig legiertem Ni-Cr-Mo-Stahl, hochlegiertem Cr-Ni-Ti-Stahl u. hochlegiertem Cr-Ni-W-Stahl. Folgerungen aus den Verss.: eine Dehnungs-Zeitkurve, die innerhalb eines verhältnismäßig kurzen u. frühen Zeitabschnittes im doppeltlogarithm. Koordinatensystem als Gerade erscheint, darf nicht auf ständiges Weiterdehnen schließen lassen; es würde dann die für lange Belastungsdauer errechnete Enddehnung wesentlich zu hoch sein; die Angabe der Dauerstandsfestigkeit als diejenige Belastung, bei welcher in der 25.—35. Stde. die Dehngeschwindigkeit $5 \cdot 10^{-4}$% pro Stde. nicht überschreitet, ist für die untersuchten Verhältnisse zuverlässig u. brauchbar, sofern ein bei den Vers.-Tempp. (500—600°) stabiles Gefüge vorliegt. (Techn. Mitt. Krupp **2**. 152—59. Dez. 1934.) HABBEL.

J. Oding, *Die Analyse des Zugversuches.* Auf Grund der mathemat. Auswertung von Spannungs-Dehnungsdiagrammen an verschiedenen Metallen wird eine Abhängigkeit zwischen der wahren Spannung u. der wahren Dehnung beim Zugvers. abgeleitet. Weiterhin wird auf die Bedeutung der Zugfestigkeit näher eingegangen: die Zugfestigkeit entspricht nicht einer physikal. Eig. des Materials, sondern enthält eine Eig. des Prüfstabes, denn sie ergibt die Verfestigung bei der plast. Dehnung des Materials u. die Entfestigung des Stabes wegen der Querschnittsverminderung. Schließlich

wird noch auf die Bedeutung der Streckgrenze u. des Elastizitätsmoduls bei Metallen eingegangen. (Techn. Physics U. S. S. R. 1. 101—07. 1934. Leningrad.) EDENS.

P. H. Clark und **E. L. Robinson**, *Eine automatische Einrichtung für Kriechversuche.* Beschreibung einer neuen automat. Einrichtung, die die Durchführung von Kriechverss. bis zu 10 000 Stdn. mit großer Genauigkeit ermöglicht. (Metals and Alloys 6. Nr. 2. 46—49. Febr. 1935. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) FKE.

S. W. Malaschenko, *Versuch der Schweißung und des Aufschmelzens von Ferrosilid.* Unters. über das Verh. von Ferrosilid mit der Zus. 14—18% Si, 0,2—0,7% C 0,3% Mn, <0,1% P u. S, welches gegenüber dem Angriff von Säuren erhöhte Widerstandsfähigkeit zeigt u. gleichzeitig für hohe mechan. Belastungen geeignet ist, beim Schweißen u. beim Aufschmelzen auf Ferrosilid oder auf Eisen u. Stahl. Die Verss. ergaben für Elektroschweißen u. -aufschmelzen bei Verwendung von Elektroden mit Umhüllungen aus 80% Kreide, 10% Al_2O_3, 5% Borax u. bei Verwendung von Wechselstrom zufriedenstellende Ergebnisse unter der Voraussetzung, daß die Arbeiten durch erfahrene Schweißer unter Beobachtung größter Sorgfalt zur Vermeidung von feinen Rissen ausgeführt wurden. Es wurden Verss. mit gutem Erfolg bzgl. des Aufschweißens von Ferrosilid auf Stahlwellen für Zentrifugalsäurepumpen ausgeführt. (Chem. Apparatebau [russ.: Chimitscheskoje Maschinostroenie] 3. Nr. 5. 27—30. Sept./Okt. 1934.) HOCHSTEIN.

Jean Bary, *Schutzüberzüge auf chemischem Wege.* Das Parkerisieren, Bonderisieren u. die Protalisation werden kurz besprochen. Der erhöhte Korrosionswiderstand der so behandelten Proben wird einerseits belegt durch Abbildung der ungeschützten u. der geschützten Bleche nach der Salzsprühprobe, anderseits durch Vergleich der Zugfestigkeits- u. Dehnungsabnahme von Proben, die verschieden lange dem Salznebel ausgesetzt waren. (Kurven.) (Aciers spéc. Mét., Alliages 9. (10.) 503—05. Okt. 1934.) KUTZELNIGG.

Charles Boulanger, *Chemische Niederschläge.* Vf. prüft die Möglichkeiten, Al u. seine Legierungen auf chem. Wege zu schützen. In der ersten Vers.-Reihe wird die Einw. einer Anzahl von Salzen [1%ig. Lsgg. von Na u. NH_4-Phosphat, Nitrat, Carbonat, Borat, Na-Silicat, Na_2SO_3, $Cu(NO_3)_2$, Chromalaun (2%)], ferner von NH_3 u. CrO_3-Lsg. (0,5%) bei Tempp. von 15—100° untersucht. In keinem Falle wurde eine Schutzwrkg. erzielt. — Die zweite Vers.-Reihe ergibt, daß aus kochenden, schwach alkal. Lsgg. von Chromaten, Titanaten, Uranaten, Manganaten, Niobaten, Tantalaten u. Vanadaten auf Al u. seinen Legierungen Oxyde der betreffenden Metalle abgeschieden werden, die fest haften u. sehr gute Schutzwrkg. ausüben. Die Bldg. dieser Oxydschichten beruht auf der Red. der Anionen durch den bei der Rk. zwischen Al u. den Alkalien gebildeten H. — Die Verss. der 3. Reihe befassen sich mit der Metallabscheidung. Eine solche gelingt durch Anwendung von verschieden konz. Lsgg. von Doppelcyaniden, allenfalls unter Zusatz von Alkali u. bei verschiedenen Tempp., bis zum Kp. der betreffenden Lsg. Die Überzüge haften fest, sind aber sehr dünn. Durch Vercadmung des Al nach diesem Verf. wird eine gute Schutzwrkg. erzielt. — Auf den erhaltenen Überzügen lassen sich auch andere Metalle chem. abscheiden. Als Beispiel ist angeführt: mit $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. erhält man einen Fe-Nd., der seinerseits mit Ni, Co oder Cd überzogen werden kann. Auch gemischte Überzüge kann man so erhalten, z. B. Cd-Ni, Cd-Ni-Co. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9. (10.) 501—02. Okt. 1934. Paris, Faculté des Sciences.) KUTZELNIGG.

Walter R. Meyer, *Die Analyse von galvanischen Bädern und Überzügen.* Überblick über die während des Jahres 1934 erzielten Fortschritte. (Metal Clean. Finish. 7. 61—64. 68. Febr. 1935. Bridgeport, Conn., Gen. El. Comp.) KUTZELNIGG.

R. J. Piersol, *Einfluß der Badkonzentration auf die Chromhärte.* Die Härte galvan. Cr-Überzüge ist von der Badkonz. in hohem Maße abhängig. Für die Hartverchromung erweist sich ein Bad, das 250 g CrO_3, 2,5 g SO_4, 3 g $Cr^{\cdots}$ enthält u. bei 46° angewendet wird, am günstigsten. (Metal Clean. Finish. 7. 73—76. Febr. 1935.) KUTZELNIGG.

J. Loiseau, *Verchromung und Vercadmung.* Kurze Kennzeichnung beider Verff. Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 560—64. Okt. 1934.) KUTZELNIGG.

P. Orlowski, *Udylite.* Besprechung des Udylitevercadmungsverf. (Aciers spéc. Mét., Alliages 9 (10). 595—96. Okt. 1934.) KUTZELNIGG.

M. de Kay Thompson, *Die Haftfestigkeit elektrolytischer Überzüge.* Neuere einschlägige Arbeiten werden besprochen. (Metal Clean. Finish. 7. 83—85. Febr. 1935.) KUTZELNIGG.

M. Straumanis, *Betrachtungen über die Möglichkeiten des Korrosionsschutzes von Metallen.* Nach Betrachtungen über das Problem des Korrosionsschutzes als eine Frage der Geschwindigkeit, wobei sich die augenblickliche Korrosionsgeschwindigkeit einer Metalloberfläche durch eine Formel ausdrücken läßt (vgl. C. **1933**. I. 2164), erörtert Vf. die Möglichkeiten des Korrosionsschutzes, die in einer Verminderung der wirkenden anod. Stellen (Lokalelemente) pro Flächeneinheit u. damit der Korrosionsgeschwindigkeit durch Verwendung möglichst reiner Metalle oder im Falle von Legierungen durch Unterdrückung der Ausscheidung einzelner Phasen oder in einer Verunedelung des Potentials der anod. Stellen bestehen kann, wobei als Beispiel der Korrosionsschutz des Zinks durch beilegiertes Cadmium (vgl. C. **1930**. II. 1653) angeführt wird. (Korros. u. Metallschutz **11**. 49—53. März 1935. Riga, Analyt. Labor. d. Univ. Lettlands.) FRANKE.

R. Lecoeuvre, *Der Schutz gegen Korrosion durch die Einleitung ablenkender elektrolytischer Wirkungen.* An den Schwimmern aus Leichtmetall der Wasserflugzeuge treten Korrosionen auf, die durch galvan. Wrkgg. erklärt werden müssen. Vf. stellt systemat. Verss. an, um die Frage zu klären, wieweit durch absichtliche leitende Verb. mit einem Fremdmetall die Korrosion auf dieses abgelenkt werden kann. Verschiedene Metallzusammenstellungen, mit u. ohne Zn- oder Cd-Plättchen, werden der Wechseltauchprobe in Meerwasser unterworfen. In der Kombination Stahl, Messing, Cu-Al, Cu einerseits, Leichtmetall andererseits werden die Leichtmetallnieten besonders stark angegriffen. Sie sind nach längerer Vers.-Dauer mit $Al(OH)_3$-Gel überzogen. Ist aber außerdem Zn zugegen, so zeigen die Nieten nach einem Monat noch keine Spur von Korrosion. In diesem Falle überzieht sich die Metallkombination mit einer dünnen Zn-Haut. Zur raschen Feststellung der Schutzwrkg. eignet sich die Probe von PROT u. GOLDOWSKI, die auf der Verfärbung eines Indicators beim Auftreten eines elektrochem. Angriffes beruht. Der Schutz erstreckt sich nur auf die unmittelbare Nachbarschaft des Zn oder Cd. Da der Meerwasserangriff entlang der Wasserlinie am stärksten ist, schlägt Vf. vor, die gefährdete Zone mit einem etwa 30 cm hohen Streifen von Cd mit Hilfe der Spritzpistole zu überziehen. (Aciers spéc. Mét., Alliages **9** (10). 520—25. Okt. 1934.) KUTZELNIGG.

Metallges. Akt.-Ges. (Erfinder: **Carl Paul Debuch**), Frankfurt a. M., *Getrennte Abscheidung von flüchtigen Metallen, Metalloiden oder flüchtigen oder gasförmigen Metall- oder Metalloidverbindungen* aus Ausgangsstoffen, die zwei oder mehrere der abzuscheidenden Metalle oder Metalloide in fester Form oder in Form fester Verbb. enthalten, durch fraktionierte Verflüchtigung in einem Drehrohrofen, in dem die erforderliche Wärme unmittelbar durch die Verflüchtigungsrkk. mit oder ohne zusätzliche unmittelbare Beheizung erzeugt wird, dad. gek., daß das Gut in einer Richtung fortlaufend durch den Ofen geführt wird u. daß die leichter flüchtigen aus dem Gut erzeugten Stoffe im Gegenstrom zur Beschickung an einem Ende des Ofens u. die unter Steigerung der Ofentemp. erzeugten schwerer flüchtigen Stoffe im Gleichstrom am entgegengesetzten Ende des Ofens abgeleitet werden. — 2 weitere Ansprüche. Ein Teil der für die getrennte Abscheidung benötigten Gase soll an der Stelle in den Ofen eingeführt werden, an dem die nach beiden Ofenenden gerichteten Gasströme ihren Anfang nehmen. Das Verf. ist besonders für die Abröstung As enthaltender Stoffe geeignet, bei der die As-Oxyde getrennt von der SO_2 aufgefangen werden sollen. Das As wird verflüchtigt, ehe eine nennenswerte Oxydation der Sulfide eingesetzt hat. (**D. R. P. 607 723** Kl. 40a vom 3/1. 1932, ausg. 7/1. 1935.) GEISZLER.

Soc. d'Électro-Chimie, d'Électro-Métallurgie & des Aciéries d'Électriques d'Ugine und **Jean Lucien Andrieux**, Frankreich, *Elektrolytische Herstellung von Siliciumlegierungen.* Der schmelzfl. Elektrolyt enthält SiO_2, ein Silicat oder Fluorsilicat u. eine Halogenverb. von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Das Metall, dessen Legierung man herzustellen wünscht, wird entweder als Oxyd dem Elektrolyten zugegeben oder man stellt die Kathode aus ihm her. Die Elektrolyse wird bei einer Temp. ausgeführt, die etwas oberhalb des F. des Elektrolyten oder der zu erzeugenden Legierung liegt. Zur Herst. von Si-Legierungen mit Al, Be, Cr, Ti, Zr, V, Ta, W, Mo, Ur, Mn, Th, Ce oder einem Metall der seltenen Erden setzt man ein Oxyd oder Carbonat des betreffenden Metalls dem Elektrolyten in einer Menge von etwa 10% zu. Die Anode besteht in diesem Falle zweckmäßig aus Fe, die Kathode aus C. Si-Legierungen mit Cu, Mn, Ni oder Co werden am besten unter Benutzung von Kathoden aus dem betreffenden Metall hergestellt. (**F. P. 772 672** vom 4/8. 1933, ausg. 3/11. 1934.) GEISZL.

Flinn & Dreffein Co., Amerika, *Wärmebehandlung von Metallen*, insbesondere zum Normalisieren von Blechen. Die Bleche werden durch einen Ofen geschickt, dem so viel Heizgas zugeführt wird, daß im Ofen eine nicht oxydierende Atmosphäre erhalten wird; anschließend laufen die Bleche durch eine Kühlzone, durch welche im Gegenstrom zu der Blechförderrichtung die gekühlten Abgase aus der Heizzone geleitet werden. Die Bleche werden vor Eintritt in die Kühlzone auf mindestens 950° erhitzt u. in der Kühlzone bis auf mindestens 650° abgekühlt. — Erhitzung u. Abkühlung der Bleche erfolgt unter Verwendung desselben nichtoxydierenden Gases. (**F. P. 748 952** vom 7/1. 1933, ausg. 13/7. 1933. **E. P. 412 980** vom 3/1. 1933, ausg. 2/8. 1934.) HABBEL.

Birmingham Electric Furnaces Ltd. und **Alfred Glynne Lobley**, Erdington, England, *Schutzgase für die Hitzebehandlung von Metallen*. Die Gase werden durch Verbrennen von KW-stoffen oder diese enthaltenden Gasen mit Luft hergestellt. Besonders geeignet sind Stadtgas, verdampfte Schweröle oder Butangas. Der Verbrennungsofen ist näher beschrieben. (**E. P. 421 540** vom 19/5. 1933, ausg. 24/1. 1935.) HOLZAMER.

British Thomson-Houston Co. Ltd., London, übert. von: **James Henry Jennings**, Fort Wayne, Ind., V. St. A., *Ofen*, der mit Schutzgas arbeitet, insbesondere zum Glühen u. Löten. Das Schutzgas wird dem Ofen beständig zugeführt, der Schutzgasstrom wird verstärkt, wenn der Ofen zwecks Be- oder Entladung geöffnet wird u. auch noch für kurze Zeit nach dem Schließen des Ofens. Als Schutzgas wird z. B. H_2 verwendet. — Es wird jede Oxydation des Glühgutes vermieden. (**E. P. 418 171** vom 26/2. 1934, ausg. 15/11. 1934. A. Prior. 28/2. 1933.) HABBEL.

Arthur Marré, Düsseldorf-Gerresheim, und **Reinhold Pose**, Erkrath, Bz. Düsseldorf, Deutschland, *Herstellung von hochfeuerfesten Schmelztiegeln u. dgl.* Herst. von hochfeuerfesten, aus Legierungen schlechter Wärmeleitfähigkeit bestehenden Schmelztiegeln u. dgl., dad. gek., daß ein zum Teil aus die Wärme gut leitenden Metallen bzw. Legierungen bestehender Block durch Verbundguß hergestellt u. sodann zu den Schmelztiegeln durch eine Bearbeitung nach Art des Tiefziehverf. weiter verarbeitet wird. (**D. R. P. 608 750** Kl. 31a vom 14/4. 1931, ausg. 31/1. 1935.) FENNEL.

R. B. Dale, Jamaica, N. Y., V. St. A., *Hohlraumfreie Gußgüter*. Das Metall wird von einem Gußtopf durch ein Rohr in eine mit dem Topf verbundene Gußform gebracht. Die Form wird, während das darin befindliche Metall dem Druck des im Gußtopf u. im Rohr vorhandenen geschmolzenen Metalles ausgesetzt ist, durch Aufbringen von Hg gekühlt. Hierdurch wird der Gußblock sehr schnell zur Erstarrung gebracht. Da der Gußkörper sich nun zusammenzieht, fließt das in der Röhre befindliche geschmolzene Metall nach, so daß die Bldg. von Hohlräumen verhindert wird. (**Schwed. P. 82 081** vom 13/12. 1926, ausg. 27/11. 1934.) DREWS.

Peter Eyermann, Düsseldorf, *Verlegung der Schwächezone aus der Mitte eines Blockes nach einer Seite hin*, dad. gek., daß den Blöcken eine im wesentlichen runde Querschnittsform gegeben wird, die aber teilweise unterbrochen, also unsymm. ist. Weitere Ansprüche betreffen die Kokillenbauart. — Es wird eine Verschiebung der Krystallisationen, Fehlerstellen u. dgl. aus der Blockmitte nach dem Rand, d. h. nach ungefährlichen Zonen, erreicht; die Lage der dichtesten, fehlerfreiesten Blockstellen kann dorthin verschoben werden, wo bei der Benutzung des Fertigerzeugnisses die am meisten beanspruchte Stelle sein wird. (**D. R. P. 547 563** Kl. 31 c vom 21/5. 1931, ausg. 17/12. 1932. **Oe. P. 138 917** vom 19/5. 1932, ausg. 10/10. 1934. D. Prior. 20/5. 1931.) HABBEL.

Max Langenohl, Deutschland, *Verfahren zum Herstellen von Schleudergußrohren mit weicher Oberfläche*. An die Innenwand der Kokille wird ein Gewebe als Überzugsstoff mittels Schleuderkraft, durch Einblasen von Preßluft oder durch die eigene Federkraft aufgebracht. — Die Gußstücke erhalten so eine mehr oder weniger rauhe Oberfläche bzw. eine korrosionshindernde Haut. Die Gewebe bestehen aus Metalldrähten oder mineral. Stoffen, z. B. Schlackenwolle oder Kieselgur, in Verb. miteinander oder mit anderen Bindemitteln. Die Metalldrähte werden vorzugsweise als feinmaschiges Drahtnetz, insbesondere aus Cu, verwendet, welches aufgerollt u. in die Kokille eingeschoben wird. Die Verb. des Auskleidungsstoffes mit dem Drahtnetz kann durch Eintauchen des Netzes in eine Lsg. der Überzugsstoffe u. nachfolgendem Erhärten geschehen. (**F. P. 773 175** vom 11/5. 1934, ausg. 13/11. 1934. D. Prior. 11/5. 1933. **Oe. P. 140 276** vom 16/4. 1934, ausg. 25/1. 1935. D. Prior. 11/5. 1933.) FENNEL.

Thomas B. Swift, Martinez, übert. von: **Charles G. Maier**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Vorbereitung von Eisenerzen für die Reduktion* unterhalb des F. des erhaltenen Metalls. Auf den Fe_2O_3 enthaltenden Erzen wird ein Film erzeugt, der ein Zusammensintern oder Agglomerieren der Erzteilchen verhindert. Der Film kann aus Erdalkalioxydhydrat bzw. aus Ferriten von bas. Metalloxyden bestehen, z. B. aus $Ca(OH)_2$. — Das Verf. dient zur Herst. von Fe-Schwamm insbesondere aus weichen Fe-Erzen u. Pyrit-Sinterrückständen. (**A. P. 1 971 112** vom 28/8. 1933, ausg. 21/8. 1934.) HABBEL.

Oesterreichisch-Alpine Montangesellschaft, Wien, *Gewinnung von Eisenschwamm* aus einer vorgewärmten Mischung von Erz u. festem Brennstoff bei Tempp., die unterhalb der Schmelztemp. der Erze liegen, dad. gek., daß die für die Durchführung der Red. notwendige Wärmeenergie der durch höheres Vorerhitzen oder durch den elektr. Strom erzeugten fühlbaren Wärme des beigemischten Brennstoffes entnommen u. durch Bewegen des Beschickungsgutes in demselben gleichmäßig verteilt wird. Der Red.-Prozeß kann in mehreren, bzgl. der Wärmeenergiezufuhr unabhängig voneinander regelbaren Red.-Vorr. durchgeführt werden. — Die bei der Red. entstehende CO_2 wird sofort wieder in CO übergeführt, so daß eine vollständige Gasred. erzielt wird. (**Oe. P. 138 736** vom 9/5. 1932, ausg. 10/9. 1934.) HABBEL.

Alexander John Stokes, Totley, **John William Howlett**, Lymington und **Martin Valentine Roberts**, London, *Gußeisen* mit 0,3—2,5% Mo, 0,3—0,75% Cr, Rest n. Gußeisen mit z. B. 2,8—3,45% C, 1,7—2,5% Si, 0,6—1,4% Mn, bis 0,14% S u. bis 1% P; die Legierung enthält z. B. 3% C, 2% Si, 1% Mn, 1% Mo, 0,45% Cr, 0,05% S u. 0,5% O. — Das Gußeisen ist lufthärtend u. im ungeglühten Zustande gut bearbeitbar. (**E. P. 415 876** vom 8/7. 1933, ausg. 27/9. 1934.) HABBEL.

Soc. des Aciéries de Longwy, Frankreich, *Herstellung von kohlenstoffarmem Gußeisen.* Thomasstahl u. Hochofenroheisen werden miteinander vermischt. Das erhaltene Gußeisen ist arm an C u. S. (**F. P. 769 556** vom 2/3. 1934, ausg. 28/8. 1934.) HABBEL.

Electro Metallurgical Co., W. Va., übert. von: **Charles O. Burgess**, New York, N. Y., V. St. A., *Gußeiserne Gegenstände*, deren Gefüge im wesentlichen aus Perlit, Cr-Ferrit, Graphitflocken u. Temperkohle besteht; die Legierung enthält außer Fe noch 1,5—4% C, 0,5—3,5% Si, 0,15—0,7% Mn, 0,05—0,3% P, bis 0,5% S u. 0,1 bis 5% eines Carbidbildners (Cr, W, V); die Wärmebehandlung besteht in einem Glühen bei 480—1040° u. einer langsamen Abkühlung. — Die Gußstücke besitzen hohe Zugfestigkeit u. Härte u. großen Verschleißwiderstand. (**A. P. 1 984 458** vom 28/7. 1933, ausg. 18/12. 1934.) HABBEL.

Hoesch-Köln Neuessen Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenbetrieb, Dortmund, *Herstellung von Stahl* in Konvertern oder in mit Düsen versehenen Flammöfen, bei der Erze in einem Fe-Sumpf reduziert werden u. der C, getragen von einem O-haltigen Blasemittel, ergänzt wird, dad. gek., daß man wechselweise Luft oder O-angereicherte Luft oder reinen O_2 u. neutrale oder selbst C abgebende bzw. reduzierend wirkende Gase als Blas- u. C-Tragmittel verwendet. — Durch das abwechselnde Blasen wird erreicht, daß das Bad C aus dem Gas aufnimmt, der sich nunmehr auch an der Red. des Erzes beteiligt, so daß die Erzzugabe auf einen mehr als doppelten Betrag gesteigert werden kann. Man erhält stets ein Bad mit einer außerordentlich hohen u. raschen Lösungsfähigkeit für C u. einer sehr hohen Red.-Fähigkeit. (**D. R. P. 605 975** Kl. 18 b vom 19/2. 1932, ausg. 22/11. 1934.) HABBEL.

Vassily V. Soldatoff, New York, N. Y., V. St. A., *Stahlherstellung.* Ein Gemisch aus Roheisen u. Fe-Schrott wird geschmolzen u. der C-Geh. durch Einblasen von Luft reduziert, während die Schmelze durch Außenbeheizung auf Schmelztemp. gehalten u. durch Einblasen eines inerten Gasstromes (z. B. CO_2) gerührt wird; der Gasstrom wird gleichzeitig mit, aber getrennt von dem Luftstrom eingeführt. — Es wird eine homogene Fe-Legierung mit niedrigem C-Geh. erhalten. (**A. P. 1 968 917** vom 30/6. 1933, ausg. 7/8. 1934.) HABBEL.

Abdul Mannan Malik und **Sardar Mohammad Khan Alvi**, Northern Town, Indien, *Stahlerzeugung* aus Roheisen mit höchstens 1% Si, in welchem der P-Geh. zu hoch ist für das sauere u. zu niedrig ist für das bas. Bessemerverf. Es wird in einem bas. Konverter o. dgl. gearbeitet u. vorerhitzter Wind in oder über das Metallbad geblasen; der Wind soll eine Temp. von 200—900° besitzen. — Eine Erhöhung des P-Geh. des Roheisens ist nicht erforderlich. (**Ind. P. 20 301** vom 16/10. 1933, ausg. 26/11. 1934.) HABBEL.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung e. V. (Erfinder: **Gerhard Trömel**) Düsseldorf, *Erhöhung des Phosphorsäuregehaltes der bei basischen Stahlerzeugungsverfahren anfallenden Schlacken* durch Zugabe von Rohphosphat oder ähnlichen Kalkphosphaten, dad. gek., daß zur Erhöhung des citronensäurelöslichen Anteiles der P_2O_5 außer den Kalkphosphaten Alkalisalze, wie Carbonate, Sulfate, Chloride oder Mischungen dieser u. unter Umständen SiO_2, z. B. als Sand, zur fl. Schlacke gegeben werden. Das Kalkphosphat kann vor der Zugabe zur fl. Schlacke mit den Alkalisalzen u. gegebenenfalls mit dem Sand gemischt werden, z. B. durch gemeinsames Vermahlen. — Das Rohphosphat, in welchem die P_2O_5 in unl. Verb. [Apatit, vorzugsweise Hydroxyl- u. Fluorapatit, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH\,F)_2$] vorliegt, wird aufgeschlossen u. in eine citronensäurelösliche Form übergeführt. (**D. R. P. 607 514** Kl. 18 b vom 23/9. 1932, ausg. 29/12. 1934.) HABBEL.

Maxwell G. Dumas, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Gießen von Stahlblöcken.* Die Blöcke werden im Gespann steigend gegossen, jede Kokille mit einem Deckel versehen, das ganze Gespann um 180° gekippt u. von unten auf die Deckel, die dann zum Boden geworden sind, ein Druck zum Verdichten der Blöcke ausgeübt. — Man erhält Gußblöcke mit feiner, homogener Struktur, hoher D., Festigkeit u. Zähigkeit u. verminderter Seigerung u. Schrumpfung. (**A. P. 1 973 893** vom 29/1. 1932, ausg. 18/9. 1934.) HABB.

Cleveland Twist Drill Co., Cleveland, O., übert. von: **Joseph V. Emmons**, Shaker Heights, O., V. St. A., *Durch Nitrieren gehärteter Gegenstand* aus einer Stahllegierung mit bei Nitriertemp. stabilem Martensitgefüge. Der Stahl enthält ca. 0,1 bis 12,1% Cr u. mindestens eines der folgenden Elemente: 0,1—18,69% W, 1,55 bis 11,15% Mo u. 0,22—3,29% V. Insbesondere eignet sich gemäß A. P. 1 982 422 ein Stahl mit ca. 0,7% C, ca. 18% W, ca. 4% Cr u. ca. 1% V. — Die Gegenstände besitzen auf einem harten Kern eine noch härtere Oberflächenschicht, die gleichzeitig hoch verschleißfest ist. Der harte Kern verhindert ein Eindrücken der Oberflächenschicht. Die Gegenstände sind geeignet als Schneidwerkzeuge. (**A. PP. 1 982 421** u. **1 982 422** vom 8/2. 1933, ausg. 27/11. 1934.) HABBEL.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., übert. von: **Donald Aubrey Holt**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Einsatzhärtung.* Eiserne Gegenstände werden in einer Atmosphäre von $HCONH_2$-Dämpfen auf 700—980°, vorzugsweise 815—980°, erhitzt; Glühdauer 1—4 Stdn.; zweckmäßig ist die Anwesenheit von Katalysatoren (SiO_2 oder Ni, welches in Berührung mit NH_3 auf mindestens 540° erhitzt ist); die Dämpfe können auch noch eine N-freie C-Verb., die in fl. $HCONH_2$ l. ist, enthalten, z. B. C_6H_5OH. — Die Dämpfe sind nicht giftig, bilden sich bei 200°, sind nicht korrodierend u. erzeugen in kurzer Zeit eine an C u. N angereicherte Oberflächenschicht. (**A. P. 1 984 411** vom 8/6. 1933, ausg. 18/12. 1934.) HABBEL.

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Ernest C. Moffett**, Woodbridge, N. J., V. St. A., *Einsatzhärtung von Stahllegierungen.* Bei Stählen mit unter 1% C wird eine Oberflächenschicht mit über 1% C, vorzugsweise mit über 1,35% C, u. feinem Gefüge erzielt durch Behandeln in einem geschmolzenen Salzbad, welches ein Erdalkalicyanid enthält. Eine Einsatzschicht mit 1,5% C wird in einem Ca-Cyanid enthaltenden Bad in höchstens 30 Min. erhalten. (**A. P. 1 980 817** vom 12/2. 1930, ausg. 13/11. 1934.) HABBEL.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, übert. von: **Earle Atherton Harding** und **Donald Aubrey Holt**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Einsatzhärtung.* Benutzt wird ein Salzbad, welches $SrCl_2$ (vorzugsweise 25—60%), NaCl (vorzugsweise 73—25%) u. NaCN (vorzugsweise 2—15%) enthält, aber frei ist von Ca- oder Ba-Verbb. Die Bestandteile des Bades sollen eine eutekt. Zus. ergeben. — Es wird eine große Härte u. Tiefe der Einsatzschicht u. ein hoher Geh. an C u. N in der Einsatzschicht erhalten. (**A. P. 1 979 214** vom 17/10. 1932, ausg. 30/10. 1934.) HABBEL.

Electro Metallurgical Co., W. Va., übert. von: **Augustus B. Kinzel**, Beechhurst, Long Island, N. Y., V. St. A., *Einsatzhärtung.* Stähle mit über 85% Fe, bis zu 0,1% C u. mindestens einem Element, welches die Umwandlung von Ferrit in Austenit bei Zementationstemp. verhindert, werden aufgekohlt, bis die Oberflächenschicht über 0,9% C aufweist. Als Verhinderungselement können die Stähle mindestens ca. 0,6% V, ca. 1,6% Si, 5% Mo, 13% Cr, 0,9% Ti, 2% Al, 0,6% Be oder 6% W enthalten. — Innere Spannungen u. Verziehen des Werkstücks treten bei der Behandlung nicht auf. (**A. P. 1 977 280** vom 21/8. 1931, ausg. 16/10. 1934.) HABBEL.

Ralph P. De Vries, Menands, N. Y., V. St. A., *Eisenlegierung* mit 10—25% Cr, 0,03—1% Ag, Rest Fe; der Ag-Geh. beträgt vorzugsweise 0,07—0,2%; bis 2% Cu,

Mo oder Al (zusammen bis zu 3,5%) können vorhanden sein. Der C-Geh. beträgt 0,04—1,5%, der Si-Geh. bis zu 1,25%. — Die Legierung besitzt hohen Widerstand gegen atmosphär. Korrosion. (**A. P. 1 969 705** vom 13/11. 1931, ausg. 7/8. 1934.) HABB.

Electro Metallurgical Co., W. Va., übert. von: **Harry S. George**, Massapequa, N. Y., V. St. A., *Kaltgewalzter Gegenstand aus einer Eisen-Chromlegierung* mit 8—40% Cr u. vorzugsweise bis 0,1% C. Die Legierung wird geglüht, die Oberfläche von Oxyden befreit u. dann k. gewalzt. Die durch die Kaltverformung verminderte Duktilität wird durch Glühen bei 600—800° in reduzierender oder nicht oxydierender Atmosphäre wieder erhöht. — Der Gegenstand besitzt eine k. verarbeitete Oberflächenschicht u. einen weich geglühten, zähen Kern. (**A. P. 1 980 331** vom 21/12. 1928, ausg. 13/11. 1934.) HABBEL.

Electro Metallurgical Co., W. Va., übert. von: **James H. Critchett**, Douglaston, N. Y., V. St. A., *Gegenstand aus Verbundmetall.* Der Grundkörper besteht aus einer Fe-Legierung (z. B. Stahl oder Gußeisen), der Überzug aus einer korrosionssicheren, homogenen Fe-Legierung mit 4—50% Cr, 8—80% Cu, 8—40% Si u. bis zu 6% C. — Die Überzugslegierung besitzt einen niedrigen F. u. verbindet sich bei niedrigen Tempp. fest mit der Grundlegierung. (**A. P. 1 975 742** vom 12/5. 1933, ausg. 2/10. 1934.) HA.

Lafayette Menefee Hughes, V. St. A., *Chlorierung von Erzen*, besonders *Zn*-Erzen. Um bei der Chlorierung der gerösteten oder oxyd. Erze mit HCl, Cl_2 oder $FeCl_3$ ein Zusammenballen des Gutes infolge der Zerfließlichkeit des $ZnCl_2$ zu verhüten, was die Gasdurchlässigkeit des zu behandelnden Gutes stark herabsetzt, u. um die schwerer chlorierbaren Verbb., wie Silicate, Ferrite u. Sulfide, vollständig in Chloride überzuführen, arbeitet man in einer 1. Stufe des Chlorierverf. unter solchen Bedingungen, daß nur eine Chlorierung des Zn, nicht aber eine solche der Fe-Verbb. eintritt. Außerdem wird die Menge des im Erz enthaltenen W. durch Einstellung der Temp. u. der Gasmenge genau geregelt. In der 2. Stufe des Verf. werden die vorhandenen u. gegebenenfalls zugesetzten Fe-Oxyde chloriert. Die Fe-Chloride werden dann in einer 3. Stufe unter Abgabe von nascierendem Cl, das die noch nicht chlorierten Metallverbb. in Chloride überführt, unter Bldg. unl. Fe-Oxyde zers. Bei an Zn reichen Erzen kann man einen Teil des Zn vor der Chlorierung oder nach der 1. Chlorierungsstufe durch Auslaugen entfernen. (**F. P. 766 387** vom 23/12. 1933, ausg. 27/6. 1934.) GEISZL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Zinkelektrolyse.* Die Elektrolyse wird mit stark sauren $ZnSO_4$-Laugen (15—25% freie Säure) u. bei niederen Stromdichten (unterhalb 500 Amp./qm) durchgeführt. (**It. P. 268 268** vom 7/2. 1928. D. Prior. 14/2. 1927. — Vgl. auch C. **1934**. I. 457 [Can. P. 300 970].) HÖGEL.

American Smelting and Refining Co., New York, V. St. A., *Aufarbeitung von Cadmium und Thallium enthaltenden Sulfatlösungen.* Die Lauge, die vorzugsweise aus Tl enthaltenden Cd-Flugstäuben erhalten wurde, wird elektrolysiert. Dabei wird zunächst der Hauptteil des Cd in reiner Form kathod. niedergeschlagen. Die Cd-Kathoden werden entfernt, wenn in der Lauge die Menge an Tl etwa $^1/_{10}$ der Menge an Cd erreicht hat. Die später anfallenden, Tl enthaltenden Cd-Kathoden werden in H_2SO_4 gel. Aus der Lsg. wird die freie Säure durch Eindampfen entfernt. Das $CdCO_3$, das man durch Ausfällung mit Na_2CO_3 aus der wss. Lsg. des Eindampfrückstandes erhalten hat, wird zweckmäßig in H_2SO_4 gel. u. aus der Lsg. reines Cd elektrolyt. gewonnen. Aus der nach der $CdCO_3$-Fällung verbleibenden Lsg. wird das Tl mittels Na_2S als Sulfid gefällt. Den Nd. löst man in H_2SO_4 u. fällt aus der Lsg. nach Entfernung des H_2S durch Kochen die in ihr vorhandenen Spuren an Cd, Pb u. Zn mittels Alkalicarbonat. Aus der reinen Lsg. wird Tl in Flockenform elektrolyt. niedergeschlagen unter Verwendung von Anoden aus Fe-Si u. Kathoden aus Al. (**E. P. 419 508** vom 23/3. 1934, ausg. 13/12. 1934. A. Prior. 29/3. 1933.) GEISZLER.

Aciéries Réunies de Burbach-Eisch-Dudelange, Luxemburg, *Wiederherstellung beschädigter Gußstücke.* Man bringt vor dem Verlöten der Teile auf diesen eine Schicht aus einem lötbaren Metall, wie Bronze oder Messing an. (**Belg. P. 392 669** vom 30/11. 1932, Auszug veröff. 19/5. 1933. Luxemb. Prior. 30/11. 1931.) MARKHOFF.

Edwin Kramberger und **Victor Kaplan**, Österreich, *Lötkolben* mit im Innern angeordnetem Heizkörper. Die Isolierung der Heizdrähte besteht aus einer M. mit 50 (Teilen) Bergkreide, 30 Talkum u. 20 gebranntem Ton oder feinster Schamotte; die M. wird mit verd. Wasserglas vermischt u. auf dem Widerstandskörper getrocknet u. geglüht. (**F. P. 769 354** vom 26/2. 1934, ausg. 24/8. 1934. Oe. Prior. 11/4. 1933.) HABBEL.

Henry Ambrose Pudsay Littledale, Streatley-on-Thames, England, *Hartlötmittel.* Dem im Hauptpatent beschriebenen Lötmittel wird an Stelle von W. eine wss. Lsg. von NH_3 zugesetzt. (**E. P. 421 958** vom 2/8. 1934, ausg. 31/1. 1935. **Zus. zu E. P. 415 181; C. 1935. I. 305.**) Markhoff.

A. Mandoux, Uccle, Belgien, *Verlöten von Stahl mit Gußeisen.* Das Lötmetall wird auf galvan. oder schmelzfl. Wege in Form eines Bandes oder Drahtes auf den Stahlgegenstand aufgebracht. Der so vorbehandelte Gegenstand wird dann mit dem Gußeisen umgossen. Das Verf. eignet sich für die Herst. von Motorzylindern. (**Belg. P. 387 828** vom 13/4. 1932, Auszug veröff. 30/11. 1932.) Markhoff.

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges. (Erfinder: **Franz Laszlo**), Berlin, *Herstellung erosionsfester Turbinenschaufeln.* Verf. zum Schutz von Turbinenschaufeln gegen Erosion mittels verschleißfester Bestählung der Eintrittskanten, dad. gek., daß die Schweißverb. der Bestählung u. der Schaufel unter Verwendung eines stabilen austenit. Zusatzstoffes als Schweißstoff hergestellt wird. Dieser Schweißstoff besitzt vorzugsweise einen niedrigen C-Geh. Die elektr. Lichtbogenschweißung ergibt gute Ergebnisse. — Eine Erhöhung der Härte u. Sprödigkeit in der Übergangszone zwischen dem eigentlichen Schaufelkörper (z. B. aus n. legiertem oder nicht rostendem Baustahl) u. der verschleißfest verstählten Schaufelkante (z. B. aus labil austenit. Mn-Hartstahl mit 12—13% Mn) wird vermieden. (**D. R. P. 601 263** Kl. 14 c vom 5/7. 1932, ausg. 11/8. 1934.) Habbel.

Stanco Incorporated, Del., übert. von: **Carl Winning** und **John Tuttle**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Rostentfernungsmittel*, bestehend aus einem Ammoniumsalz, z. B. NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, einem Alkalisalz einer schwachen, wasserlöslichen organ. Säure, z. B. Essig-, Wein-, Citronen-, Gerbsäure, Zucker, einem Schutzkoll., z. B. Gelatine, Leim, Agar-Agar, Na-Alginat, einem Korrosionsverzögerer, z. B. Hydrochinon, Pyrogallol, Pyridin, Chinolin. — Verwendung finden z. B. 100 (Teile) $(NH_4)_2SO_4$, 50 NH_4-Citrat, 18 Zucker, 18 Na-Alginat u. 1 Pyrogallol oder 100 NH_4Cl, 50 CH_3COONa, 18 Zucker, 18 Leim, 1 Hydrochinon. (**A. P. 1 988 823** vom 26/1. 1932, ausg. 22/1. 1935.) Schreiber.

Michel Jeanmart und **Michel Glaesener**, Belgien, *Rostschutzmittel* enthaltend Al-Mg-Doppelsilicat, Metalloxyde u. Leinöl bzw. Kopallack o. dgl. (**F. P. 774 070** vom 2/6. 1934, ausg. 30/11. 1934. Belg. Prior. 18/7. 1933.) Schreiber.

Soc. d'Électricité et de Méchanique, Brüssel, Belgien, *Schutzüberzug für Metalle.* Die Teile werden zuerst mit einer isolierenden, mineral. Schicht überzogen, dann mit einem plast. organ. Überzug versehen. Nachdem die Teile dann ihre endgültige Form erhalten haben, wird schließlich der organ. Überzug wieder entfernt. (**Belg. P. 390 042** vom 25/7. 1932, Auszug veröff. 7/2. 1933. A. Prior. 25/7. 1931.) Markhoff.

Lois F. Mc Combs and Morris Schrero, Bibliography of non-metallic inclusions in iron and steel. Pittsburgh: Carnegie Inst. of Technology 1935. (320 S.) 8°. 4.00.

IX. Organische Industrie.

George Frederick Horsley, Norton-on-Tees, und **Imperial Chemical Industries. Ltd.**, London, *Herstellung von Äthylen aus Äthylalkohol* durch Überleiten über *Strontiummetaphosphat.* Ausbeute 95,5%. — Beim Überleiten eines Gemisches von *Äthylen* u. W.-Dampf unter 100 at bei ähnlichen Tempp. über den gleichen Katalysator wird *A.* erhalten. Ausbeute 95%. — Der Katalysator kann auch mit anderen Katalysatoren gemischt oder auf Trägerstoffen verwendet werden. (**E. P. 407 944** vom 26/9. 1932, ausg. 26/4. 1934.) Probst.

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: **John H. Reilly**, Midland, Mich., V. St. A., *Herstellung von Tetrachloräthylen aus Alkylenchlorid und Chlor.* Auf 120—180° vorerhitztes *Alkylenchlorid* wird mit nicht vorgereinigtem Cl_2 gemischt u. hierauf einem Bündel enger Rk.-Rohre zugeleitet, die mit einer gekörnten Kontaktsubstanz (Koks, Holzkohle, Bimsstein, Silicagel u. a.) beschickt sind u. in einem Fl.-Bad auf konstanter Temp. gehalten werden. Bei 300—500° wird so aus *Äthylenchlorid* in exothermer Rk. unter Entw. von HCl C_2Cl_4 erhalten. Höhere Alkylenchloride liefern schlechtere Ausbeuten an C_2Cl_4, da nebenher CCl_4 gebildet wird. — Der Vorteil dieses Verf. soll in der besseren Ausbeute u. in der vollen Ausnutzung der bei der exothermen Rk. frei werdenden Wärmemengen liegen. (**A. P. 1 947 491** vom 1/2. 1933, ausg. 20/2. 1934.) Probst.

Robert Henry Davis und **Leonard Angelo Levy**, London, *Herstellung von Cupren* durch Überleiten von *Acetylen* unter Luftabschluß über *CuO*, dem etwa 1% SnO_2 zugesetzt ist. Dabei werden die Tempp. zwischen 180 u. 260° so gewählt, daß das Rk.-Prod. in weicher, flockiger Form u. gelblichbrauner Farbe (Temp. bis 245°) oder in harter, spröder Form u. grünlichbrauner Farbe (250—260°) erhalten wird. (**E. P. 418 005** vom 22/4. 1933, ausg. 15/11. 1934.) PROBST.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: **Wilbur A. Lazier**, Marshallton, Del., V. St. A., *Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen durch Hydrierung und Dehydrierung.* Als Katalysatoren werden Mischungen von sauren u. bas. wirkenden Oxyden verwendet, wobei die sauren Oxyde in der Mischung vorherrschen sollen. Vorteilhaft ist diese Mischung bei *Zn-Cr*-Katalysatoren, die nach den verschiedensten Methoden hergestellt werden können. Angezeigt ist ein inniges Mischen von ZnO mit $(NH_4)_2Cr_2O_7$ im Überschuß durch Anteigen mittels W. Leitet man über den Zn-Cr-Katalysator eine Mischung von *CO* u. *H*, so erhält man reines *Methanol*. Enthält der Katalysator noch Alkali (0,25—5%), so besteht das Rk.-Prod. aus höheren *Alkoholen* (*Propanol*, *Isobutanol*, *Amylalkohol*), *Säuren*, *Ketonen*, *Estern* u. *Aldehyden*. Isopropylalkohol gibt beim Überleiten über einen alkali-haltigen Zn-Cr-Katalysator bei 400° u. höherem Druck *Aceton*. Die besten Ergebnisse werden bei Tempp. von 375—500° u. Drucken von 100—1000 at erzielt. (**A. P. 1 984 884** vom 6/6. 1928, ausg. 18/12. 1934.) KÖNIG.

Texas Co., New York, übert. von: **Louis A. Clarke**, Fishkill, N. Y., und **W. Cook**, Roselle, N. J., V. St. A., *Herstellung von Alkoholen.* Alkylhalogengruppen enthaltende KW-stoffe werden bei Tempp. von 50—250° u. Drucken von 50 bis 250 Pfund je Quadratzoll mit einer wss. Suspension von zweiwertigen Metallhydroxyden der Zn-Gruppe, wie $Fe(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, in Ggw. eines reduzierend wirkenden organ. Stoffes (0,5—5%), wie Polyoxybenzolen, aromat. Aminen, behandelt. — Amylchlorid gibt mit $Fe(OH)_2$, in Ggw. von Pyrogallol (1%) bei 150° 4 Stdn. lang behandelt, eine Ausbeute an *Amylalkohol* von etwa 60%. (**A. P. 1 984 334** vom 20/5. 1933, ausg. 11/12. 1934.) KÖNIG.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Isolierung von isomeren Pentanonen aus Gemischen, die mehrere isomere Pentanone enthalten*, indem man die Trennung der verschiedenen Isomeren durch Ausnutzung der verschiedenen Löslichkeit ihrer Additionsverbb. mit *Bisulfit* (I) in Lsgg. von Bisulfit herbeiführt. Dem Pentanongemisch soll soviel festes I u. Lsg. von I zugesetzt werden, daß eine gesätt. Lsg. von I entsteht, die in der Lage ist, prakt. die Gesamtmenge der I-Verb. eines Isomeren in Lsg. zu halten, ohne prakt. die I-Verb. des oder der anderen Isomeren zu lösen, worauf das Unl. abgetrennt u. durch Zerlegen der Additionsverbb. die Pentanone gewonnen werden. Auf diese Weise werden beispielsweise Pentanongemische, die aus *Methylpropylketon* (III) u. *Diäthylketon* (II) oder aus *Methylisopropylketon* (IV) u. II oder aus III u. IV bestehen, in ihre Bestandteile zerlegt. Die Pentanone können aus den Bisulfitadditionsverbb. durch W.-Dampfdest. gewonnen werden. — 1600 g *Amylketon*, zusammengesetzt aus 19% II u. 81% III, werden mit einer Lsg. von 2150 g $NaHSO_3$ (V) in 3200 g W. geschüttelt. Nach dem Erkalten wird die Krystallmasse abgezogen u. die fl. Phase einige Stdn. lang mit einem Überschuß an festem V geschüttelt u. dann wieder filtriert. Zur Entfernung der eingeschlossenen Mutterlauge werden die Krystalle mit einer gesätt. Lsg. von V gewaschen u. dann nach Zusatz von W. erhitzt. Der größere Teil des Ketons scheidet sich bereits bei etwa 50° ab. Nach dem Rektifizieren erhält man 1060 g reines III, Kp. 100,5—101°, $D.^{20}_4$ 0,8062. Ausbeute also 82%, bezogen auf das im Ausgangsgemisch vorhandene III. Aus dem Filtrat des Rk.-Gemisches wird nach Schütteln mit festem Bisulfit das Keton in gleicher Weise durch Dest. gewonnen. Ausbeute: 240 g eines von 100,5—101,5° sd. Prod., $D.^{20}_4$ 0,8121. Aus der $D.^{20}_4$ der beiden Komponenten des Gemisches, die 0,8062 für III u. 0,814 für II beträgt, ergibt sich eine Ausbeute von 76% II. 2 weitere Beispiele. (**F. P. 770 622** vom 24/3. 1934, ausg. 17/9. 1934. Holl. Prior. 27/3. 1933. **E. P. 417 101** vom 17/3. 1934, ausg. 25/10. 1934. Holl. Prior. 27/3. 1933.) GANTE.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **John C. Woodhouse**, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung organischer Säuren.* Ein gasförmiges Gemisch von CO, einem aliphat. *Alkohol* (I) u. einer großen Menge von Nebenprodd. der Rk. wird über h. Katalysatoren geleitet, wobei die Rk.-Komponenten durch kontinuierliche Entnahme u. Zuführung von frischem CO u. I auf etwa gleicher Konz. gehalten werden. Die Rk.-Mischung kann unter Abscheidung der gebildeten

Säuren im Kreislauf geführt werden. (**Can. P. 336 102** vom 18/3. 1932, ausg. 3/10. 1933.) DONAT.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Darstellung eines Oxyfettsäurederivats.* Das Verf. unterscheidet sich von dem des Hauptpatents dadurch, daß als Amin *β-Phenyl-β-äthylbutylamin*, z. B. 17,7 Teile auf 10 des *Lactons der γ-Oxyvaleriansäure*, verwendet wird. Das *γ-Oxyvaleriansäure-β-phenyl-β-äthylbutylamid* ist ll. in A., w. Bzl. oder Toluol, wl. in W., k. Bzl., Toluol. Es bildet farblose Krystalle vom F. 83—84°. (**Schwz. P. 172 625** vom 3/3. 1933, ausg. 2/1. 1935. Zus. zu Schwz. P. 167 957; C. 1934. II. 2286.) DONAT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Emmet F. Hitch** und **Miles A. Dahlen**, Wilmington, und **Martin E. Friedrich**, Carneys Point, N. J., V. St. A., *Fluorierte Arylamide.* Aus *2,3-Oxynaphthoesäure* (I) u. *fluorierten Arylaminen* der Bzl.- u. Naphthalinreihe, die durch Alkyl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Halogen- oder Nitrogruppen substituiert sein können, werden in üblicher Weise, z. B. mit P- oder Thionylhalogeniden u. in Ggw. inerter Lösungsmm., wie Toluol (II) die entsprechenden als Kupplungskomponenten für *Eisfarben* verwendbaren Arylamide hergestellt. — 56 Teile *p-Fluoranilin*, 92 I u. 970 II werden mit 26 PCl_3 langsam erwärmt u. etwa 18 Stdn. auf Rückflußtemp. gehalten. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene *2,3-Oxynaphthoesäure-p-fluoranilid* hat den F. 264,5—265,5°. Aus *2,5-Difluoranilin* wird das entsprechende *Arylamid* mit etwa 90% Ausbeute erhalten. Das aus *o-Fluoranilin* erhaltene *2,3-Oxynaphthoesäure-o-anilid* hat den F. 226—228°. Für *3-Fluor-4-methoxyanilin* ist ein weiteres Beispiel angegeben. (**A. P. 1 982 661** vom 27/7. 1933, ausg. 4/12. 1934.) DONAT.

J. S. Salkind, M. K. Amusin und **I. P. Berkowitsch**, U. S. S. R., *Darstellung von Methylphenylcarbinol.* α-Chloräthylbenzol wird mit einer wss. Alkalicarbonatlsg. in der Wärme verseift. (**Russ. P. 34 547** vom 28/6. 1933, ausg. 28/2. 1934.) RICHTER.

Zaidan Hojin Rikagaku Kenkyujo, Tokyo, Japan, *Herstellung von 2-Keto-5-oxy-β-pericyclocamphan*, indem man *2,5-Diketocamphan* (I) durch Erhitzen isomerisiert u. zwar entweder ohne Lösungsm. im Vakuum oder in einem Lösungsm. wie Lg., PAe., Hexan oder anderen gel. bei n. oder erhöhtem Druck. Z. B. wird eine kleine Menge I in einem Röhrchen eingeschmolzen, dieses wird in ein größeres Rohr eingebracht. Nachdem letzteres evakuiert u. zugeschmolzen worden ist, wird das kleine Röhrchen durch Schütteln zerschlagen. Der Inhalt des Rohres wird auf 200—250° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Prod. durch Krystallisation aus Lg. gereinigt. Die Ausbeute beträgt fast 85%. — In einem weiteren Beispiel wird die Isomerisierung durch Erhitzen von I in Lg. auf 200° unter Druck bewirkt. Ausbeute fast 90%. Das gewonnene Isomere hat den F. 210° u. ist *physiol.* akt. (**F. P. 766 835** vom 10/1. 1934, ausg. 4/7. 1934. Japan. Prior. 9/5. 1933. **E. P. 412 866** vom 29/12. 1933, ausg. 26/7. 1934. Japan. Prior. 9/5. 1933.) GANTE.

Adolf Zimmerli, New Brunswick, N. J., V. St. A., *Alkylierung von Aminen.* Amine, besonders *p-Aminophenol*, werden mit Furfurol zur Verb. z. B. $HO \cdot C_6H_4 \cdot N = CH \cdot C_4H_3O$ umgesetzt, die mit z. B. Dimethylsulfat in die Verb. I übergeht. Diese liefert bei Hydrolyse mit schwachem Alkali das freie *N-Methyl-p-aminophenol* in fast quantitativer Ausbeute. — Aus *1-Amino-2-naphthol* u. p-Toluolsulfonsäureäthylester läßt sich *1-Äthylamino-2-naphthol* herstellen. (**A. P. 1 987 317** vom 30/1. 1932, ausg. 8/1. 1935.) ALTPETER.

$$\underset{\text{I}}{HO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot \underset{\underset{O \cdot SO_3CH_3}{|}}{CH} \cdot C_4H_3O}$$

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

A. M. Patel, *Verschiedene Faktoren bei der Absorption substantiver Farbstoffe.* (Text. Manufacturer **61**. Nr. 722. 71—73. Febr. 1935. — C. **1935**. I. 961.) SÜV.

—, *Eindruck einer färberischen Erfindung der I. C. I. bei der Wollindustrie.* Erweiterte Fassung der C. **1935**. I. 3049 ref. Arbeit. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher **73**. 225—27. 237. 1/3. 1935.) FRIEDEMANN.

—, *Technologie der Wollfärberei. — Ein wichtiger englischer Fortschritt.* (Vgl. obenstehendes Ref.) (Chem. Trade J. chem. Engr. **96**. 148—49. 1/3. 1935.) FRIEDEMANN.

Jean Rolland, *Einige Verfahren zur Behandlung von Celluloseacetat und celluloseacetathaltigen Geweben.* (Ind. textile **52**. 89—91. Febr. 1935. — C. **1935**. I. 633.) SÜV.

—, *Wasch- und wasserechte Färbungen auf Wollstragarn.* In Betracht kommt einbadiges Färben mit neutralziehenden wasch- u. W.-echten Wollfarbstoffen zusammen

mit Vistra färbenden substantiven Farbstoffen u. Nachchromieren, das Halbwollchromverf. u. das Vorfärben der Vistra mit Diazotierungsfarbstoffen, Diazotieren, Entwickeln u. Nachfärben der Wolle mit Säure- oder Cr-Farbstoffen. (Dtsch. Färber-Ztg. **71**. 117. 17/3. 1935.) SÜVERN.

—, *Praktisches aus der Kleiderfärberei.* Das Reinigen, Entschlichten u. Färben von Mischgeweben aus Kunstspinnfasern ist behandelt. (Z. ges. Textilind. **38**. 167—68. 20/3. 1935.) SÜVERN.

—, *Aus der Praxis der modernen Handschuhstoffausrüstung.* Die beim Färben von Wildlederimitationen aus baumwollenen Kettenwirkwaren sich ergebenden Schwierigkeiten u. ihre Ursachen, das Schleifen der Wildlederimitationen u. das Ausrüsten kunstseidener Handschuhstoffe ist beschrieben, weiter das Bleichen u. Färben kunstseidener Handschuhstoffe, das Färben seidener Handschuhstoffe u. das Kaschieren von Handschuhstoffen. (Mh. Seide Kunstseide **40**. 64—68. 122—28. März 1935.) SÜV.

Robert Marson, *Die Bestimmung direkter Farbstoffe durch Fällung.* Nach krit. Besprechung der älteren Literatur beschreibt Vf. die Methode der Fällung von direkten Farbstoffen mit Alkaloidsalzen nach TROTMAN u. FREARSON (C. **1932**. I. 876). Unter Verwendung von *schwefelsaurem Cinchonin* hat Vf. sehr gute Resultate erhalten. Der Ersatz der teuren Alkaloide durch *Guanidine* ist von TROTMAN u. HORNER (C. **1933**. II. 1932) mit *Diphenylguanidin, Di-o-tolylguanidin* u. *Triphenylguanidin* versucht worden, die Resultate konnten indessen nicht befriedigen. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **13**. 87—91. Febr. 1935.) FRIEDEMANN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung eines Kondensationsproduktes* durch Umsetzung eines durch Erhitzen eines pflanzlichen Öles, das eine VZ. über 225 u. einen Geh. von über 40% Laurinsäure, bezogen auf die Gesamtfettsäuremenge aufweist, mit techn. *Aminoäthylalkohol* erhaltenen Rk.-Prod. mit *Äthylenoxyd* (I) im Gewichtsverhältnis 100 : 16 u. durch anschließende Sulfonierung. — In 100 Teile eines rohen Umsetzungsprod. aus Kokos- bzw. Palmkernöl u. techn. Äthanolamin wird nach Zusatz von etwa 0,3 Gew.-% 33%ig. Lauge so lange I bei 90—100° eingeleitet, bis die Gewichtszunahme etwa 16 Gew.-% beträgt. 20 (Teile) des Kondensationsprod. werden mit 40 H_2SO_4 66° Bé sulfoniert. Das neue Prod. stellt in Form seiner Alkalisalze eine wachsartige, gelbliche in W. l. M. dar, die als *Reinigungs-, Netz- u. Emulgiermittel* angewendet werden kann. Vgl. F. P. 751 641; C. **1934**. I. 3524. (**Schwz. P. 172 565** vom 13/2. 1933, ausg. 2/1. 1935. D. Prior. 29/2. 1932. **Zus. zu Schwz. P. 168 695; C. 1934. II. 3440.**) M. F. MÜLLER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung eines Kondensationsproduktes.* Analog dem Verf. des Hauptpat. werden *Äthylenoxyd* u. das aus *gehärtetem Tran* u. *Äthanolamin* erhältliche rohe Umsetzungsprod. im Gewichtsverhältnis 1 : 4 umgesetzt. Die erhaltene fettartige weiße M. läßt sich in W. leicht dispergieren. Die durch Zusatz von Dispergiermitteln erhaltene opalescierende bis klare Lsg. zeigt einen guten *Weichmachungs*effekt für Textilien. (**Schwz. P. 172 566** vom 13/2. 1933, ausg. 2/1. 1935. D. Prior. 29/2.1932. **Zus. zu Schwz. P. 168 695; C. 1934. II. 3440.**) DONAT.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung eines Kondensationsproduktes.* Analog dem Verf. des Hauptpatentes werden rohe *Äthanolamide* der Gemische aus vorwiegend ungesätt., 18 C-Atome enthaltenden Fettsäuren, wie sie z. B. in *Sojaöl, Maisöl, Rüböl, Leinöl* u. *Baumwollsaatöl* enthalten sind, im Verhältnis 100 : 200 mit *Äthylenoxyd* umgesetzt. Man erhält ein rotbraunes Öl, ll. in W. Die wss. Lsgg. sind gut härtebeständig, schäumen stark u. besitzen sehr gutes *Dispergier-, Egalisier-* u. *Netzvermögen.* (**Schwz. P. 172 567** vom 13/2. 1933, ausg. 2/1. 1935. D. Prior. 29/2. 1932. **Zus. zu Schwz. P. 168 695; C. 1934. II. 3440.**) DONAT.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Herstellung eines Reinigungs-, Wasch-, Emulgier-, Dispergier- und Weichmachungsmittels*, dad. gek., daß man *Walrat* (I) in Ggw. von wasserfreiem *Glycerin* (II) mit H_2SO_4 behandelt. — In das Gemisch von 100 (Teilen) I u. 25 II trägt man bei 50—58° unter Rühren 115 Monohydrat ein, rührt dann noch 2 Stdn. weiter bei 55—60°, kühlt auf etwa 40° ab, trägt dann die Sulfonierungsmasse unter Rühren in W. ein u. neutralisiert. Das durch Eindampfen im Vakuum gewonnene Prod. ist ein fast weißes Pulver u. stellt ein sehr kalk- u. säurebeständiges Wasch- u. dgl. Mittel dar. (**Schwz. P. 171 359** vom 1/4. 1933, ausg. 1/11. 1934.) M. F. MÜ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Rudolf Stroh** und **Fritz Scholtz**, Ludwigshafen a. Rh.), *Darstellung von wasserlöslichen Zinkverbindungen*

der Oxymethansulfinsäure aus in W. wl. Zn-Salzen der Säure, dad. gek., daß 1. man auf diese oder auf deren Bildungsgemische während oder nach erfolgter Umsetzung CO_2 im Überschuß einwirken läßt. — 2. NH_3, NH_4-Salze oder NH_3-Derivv. mitverwendet werden. — 2528 (Gew.-Teile) wl. *oxymethansulfinsaures Zn* mit einem Geh. von 75,7% $Zn \cdot SO_2 \cdot CH_2O$ werden mit 5500 W., 220 NH_3 (20%ig) u. 800 festem CO_2 in einer Rührkanone 12 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Der carbonathalt. Rückstand wird durch Filtration von der Lsg. abgetrennt u. mit W. nachgewaschen. Das Filtrat enthält 1380 l oxymethansulfinsaures Zn der Formel $\frac{Zn}{2} SO_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Statt feste CO_2 zu verwenden, kann man auch an die Rührkanone eine Stahlflasche mit komprimierter CO_2 anschließen. Das NH_3 kann durch NH_4-Salze sowie auch durch aliphat. u. aromat. Amine ersetzt werden. — 5000 l einer wss. *Zinkhyposulfitlsg.* mit einem Geh. von 38,76% ZnS_2O_4 werden mit 2006 kg einer wss. 30%ig. Formaldehydlsg. unter Rühren vereinigt. Das Gemisch wird nach Zusatz von 723 kg Zinkstaub in einen Rührautoklaven eingefüllt. Es wird dann CO_2 unter einem Druck von 10—15 at aufgepreßt u. 2 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Hierauf wird abgesaugt u. der Rückstand mit ungefähr 2000 l W. gewaschen. Das Filtrat enthält 1084 kg l. oxymethansulfinsaures Zn. Man kann das Filtrat im Vakuum einengen u. die Zn-Verbb. zur Krystallisation bringen. Die erhaltenen Prodd. können z. B. zum Ätzen von Färbungen, als Entfärbungsmittel für gefärbte Wolle usw., sowie überhaupt für alle Bleichzwecke verwendet werden, bei denen vorteilhafter in sauren als in alkal. Medien gearbeitet wird. (**D. R. P. 608 667** Kl. 12o vom 9/2. 1933, ausg. 13/2. 1935.) M. F. Mü.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von 2-Cyan-3-chloranthrachinon*, dad. gek., daß man Verbb. der 2-Cyananthrachinon-3-sulfonsäure mit einem chlorierend wirkenden Mittel in Ggw. von W. bei Tempp. oberhalb 80° behandelt. Z. B. läßt man zu einer Lsg. von 12 (Gewichtsteilen) *2-Cyananthrachinon-3-sulfonsaurem Na* in 1000 h. W. nach Zugabe von 120 konz. *HCl* u. 75 *H_2SO_4* (50° Bé) bei 95—100° eine Lsg. von 12 *$NaClO_3$* in 80 W. unter gelindem Rühren zufließen. Aus der Rk.-Lsg. scheidet sich das Rk.-Prod. in feinen fast weißen Krystallen ab. Man saugt ab, wäscht mit h. W. neutral u. trocknet. Das Prod. bildet nach dem Umkrystallisieren gelblich weiße Blättchen vom F. 284°, die sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe lösen u. eine grüne Küpe liefern. Als chlorierend wirkendes Mittel kommt auch Cl_2 in Betracht. Das Prod. stellt ein wertvolles Zwischenprod. für die Darst. von Farbstoffen dar. (**Schwz. P. 168 919** vom 4/8. 1932, ausg. 16/7. 1934. D. Prior. 28/8. 1931. **Zus. zu Schw. P. 163 887; C. 1934. I. 3660.**) Gante.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von 2-Cyan-6-chloranthrachinon*, dad. gek., daß man die freie 2-Cyananthrachinon-6-sulfonsäure bzw. deren Alkali- u. Erdalkalisalze mit einem chlorierend wirkenden Mittel in Anwesenheit von W. bei Tempp. oberhalb 80° behandelt. Z. B. werden 50 (Gewichtsteile) *2-cyananthrachinon-6-sulfonsaures Na* in 3000 h. W. gel. u. nach Zugabe von 360 konz. HCl u. einer Lsg. von 30 *$NaClO_3$* in 300 W. so lange auf 95—100° erhitzt, bis das Ausgangsmaterial nicht mehr nachweisbar ist. Nach dem Absaugen des Nd. wird dieser neutral gewaschen. Das Prod. schm. bei 304—306°, ist in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe l. u. liefert eine gelbe Küpe, es stellt ein wertvolles Prod. für die Darst. von Farbstoffen dar. (**Schwz. P. 168 918** vom 4/8. 1932, ausg. 16/7. 1934. D. Prior. 28/8. 1931. **Zus. zu Schw. P. 163 887; C. 1934. I. 3660.**) Gante.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Darstellung von 1,5-Dicyan-2,6-dichloranthrachinon*, dad. gek., daß man die freie 1,5-Dicyananthrachinon-2,6-disulfonsäure bzw. deren Alkali- u. Erdalkalisalze mit einem chlorierend wirkenden Mittel in Anwesenheit von W. bei Tempp. oberhalb 80° behandelt. Als chlorierend wirkende Mittel kommen z. B. Cl_2 oder Chlorate in Ggw. von HCl in Betracht. Z. B. werden 50 (Teile) *1,5-dicyananthrachinon-2,6-disulfonsaures Na* in 10000 W. gel., worauf die erhaltene Lsg. mit 300 konz. HCl u. 200 H_2SO_4 (50° Bé) versetzt wird. Dann läßt man bei 95—100° eine Lsg. von 75 *$NaClO_3$* in 500 W langsam zufließen. Man hält das Rk.-Gemisch noch so lange bei dieser Temp., bis keine Vermehrung des in feinen Teilchen abgeschiedenen Rk.-Prod. mehr erfolgt. Nach dem Absaugen wird mit h. W. ausgewaschen. Das erhaltene Anthrachinonderiv. ist in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe l. u. liefert eine grüne Küpe, es stellt ein Zwischenprod. für die Darst. von Farbstoffen dar. (**Schwz. P. 168 920** vom 4/8. 1932, ausg. 16/7. 1934. D. Prior. 28/8. 1931. **Zus. zu Schw. P. 163 887; C. 1934. I. 3660.**) Gante.

British Celanese Ltd., London, **George Holland Ellis** und **Frank Brown**, Spondon b. Derby, *Anthrachinonfarbstoffe. 1,4,5-Trioxy-8-aminoanthrachinon* erhitzt man mit *o-Anisidin* u. Borsäure u. reinigt den erhaltenen Farbstoff durch Krystallisieren aus Amylalkohol; hierbei tritt der o-Anisidinrest in 4-Stellung ein. Der Farbstoff aus *1-Amino-4,5,8-trioxyanthrachinon*, Borsäure u. Anilin färbt Acetatseide licht- u. säureecht blau. *1-Amino-4-phenylamino-5,8-dioxyanthrachinon* gibt beim Erhitzen mit *Äthylenchlorhydrin* u. MgO einen Farbstoff, der nach dem Kühlen u. Filtrieren mit HCl gewaschen wird. (**E. P. 420 591** vom 17/2. 1932, ausg. 3/1. 1935.) Franz.

British Celanese Ltd., London, **George Holland Ellis** und **Frank Brown**, Spondon b. Derby, *Anthrachinonfarbstoffe.* — *4,8-Dinitroanthrarufin* erhitzt man mit *Anilin* auf dem Wasserbade 8 Stdn., bis die gelbe Färbung grünblau geworden ist, man gießt in verd. HCl u. reduziert mit NaOH u. Glucose bei 80° zu *4-Amino-8-phenylamino-1,5-dioxyanthrachinon.* — *4,5-Dinitro-1,8-dioxyanthrachinon* erhitzt man 8 Stdn. mit *p-Toluidin* u. reduziert zu *4-Amino-5-p-tolylamino-1,8-dioxyanthrachinon.* Eine Mischung von Nitrobenzol, *4,8-Dichloranthrarufin*, CuCl u. Soda erhitzt man auf 195 bis 200° u. gibt p-Toluolsulfonsäureamid in 3 Stdn. zu, nach weiteren 3 Stdn. dest. man das Nitrobenzol mit Dampf ab, wäscht, trocknet u. hydrolysiert durch Erwärmen mit 96%ig. H_2SO_4 auf 90—100°; das entstandene *4-Amino-8-chloranthrarufin* erhitzt man mit *Anilin*, wasserfreiem Na-Acetat, Cu-Bronze einige Stdn. auf 170—180°; das erhaltene *Prod.* färbt Acetatseide echt blau. Ähnliche Verbb. erhält man aus *4,5-Dichlorchrysazin* oder den entsprechenden Bromderivv. Die Farbstoffe färben Acetatseide echt blau. (**E. P. 420 593** vom 17/2. 1932, ausg. 3/1. 1935.) Franz.

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

James K. Hunt und **W. D. Lansing**, *Anstrichfilme. Physikalische Eigenschaften und Haltbarkeit.* Die Unters. diente der Feststellung, ob zwischen Haltbarkeit u. physikal. Eigg. des Anstrichfilms eine bestimmte Beziehung besteht. 48 verschiedene Anstrichstoffe (Öle, Öllacke, Celluloselacke, Kunstharzlacke, weiße Ölfarben) wurden in dreifachem Auftrag auf amalgamierten Weißblechtafeln, gewöhnlichen Stahltafeln u. Mahagoniholztafeln bewittert u. period. geprüft auf Reißfestigkeit u. Dehnung, Wasserdampfdurchlässigkeit, D., Wärmeausdehnung u. Thermoplastizität. Bei Cellulosederivatfilmen wurde auch die Viscosität des Filmmaterials untersucht. Es ergab sich, daß bei Ölfilmen die Dehnbarkeit bei 0% relativer Feuchtigkeit auf einen niedrigen Wert sinkt schon innerhalb $^1/_4$—$^1/_6$ der Zeit, welche bei Bewitterung bis zum Eintreten der Rißbldg. erforderlich ist. Bei Celluloselacken nimmt die Viscosität des wieder gel. Filmmaterials bei der Alterung ab, was wahrscheinlich auf eine Verringerung des Polymerisationsgrades der Cellulose beruht. Bei der Alterung von Anstrichfilmen erleiden auch die sonstigen Filmeigg. (Reißfestigkeit, Härte, D.) Veränderungen, doch konnte zwischen diesen Eigg. u. der eigentlichen Filmhaltbarkeit bisher keine Beziehung ermittelt werden. (Ind. Engng. Chem. **27**. 26—29. Jan. 1935.) Scheifele.

F. L. Browne, *Anstrichverhalten von Harthölzern.* (Vgl. C. **1934**. II. 336.) An 5 verschiedenen Orten der U. S. A. wurden 1930 Anstriche auf 11 Hartholzarten der Witterung ausgesetzt. Die Unters. ergab bisher folgendes: Die Farbe hält auf Hart- u. Weichhölzern um so länger, je geringer die Dichte des Holzes ist. Auf feinporigen Harthölzern setzt die Zerstörung der Anstriche später ein als auf Weichhölzern von ähnlicher Dichte, schreitet aber dann im ersteren Falle rascher fort. Bei feinporigen Harthölzern ist die Haltbarkeit der Farbe von Breite u. Stellung der Jahresringe fast unabhängig. Grobporige Harthölzer benötigen eine geeignete Porenfüllung. (Ind. Engng. Chem. **27**. 42—47. Jan. 1935.) Scheifele.

Harley A. Nelson, *Grundierfarben für Metalle. Antikorrosive Wirkung und Einfluß von Reaktionen innerhalb des Farbfilms.* Bei einer Schnellprüfung von Anstrichen unter Einw. von UV-Licht, ozonhaltiger Luft u. period. Wasserberieselung nahm die Haltbarkeit in der Reihenfolge Zinkstaub, Bleimennige, Eisenoxyd, Hammerschlag, bas. Bleichromat, sublimiertes Bleisulfat (Blue lead), Graphit u. Aluminiumbronze ab. Die nach den verschiedenen Korrosionstheorien zur Einleitung der Korrosion erforderlichen Agenzien werden größtenteils vom Anstrichfilm selbst geliefert. Dabei entsteht auch H_2O_2. In Grundierfarben sollen bas. Pigmente verwendet werden, wobei Fähigkeit zur Seifenbldg. günstig ist. Ferner soll das Pigment das freiwerdende H_2O_2 beseitigen, u. zwar entweder durch Red. oder durch alkal. Rk. (Ind. Engng. Chem. **27**. 35—41. Jan. 1935.) Scheifele.

W. Husse, *Zur Verwendung von Rostschutzfarben.* Allgemeine Angaben auch über Verschnitt von Rostschutzpigmenten. (Farben-Chemiker **6**. 96—97. März 1935.) SCHEIFELE.

Ewald Fonrobert, *Die Lackindustrie in Südamerika.* Entw. u. gegenwärtiger Stand der Lackindustrie in Brasilien, Uruguay, Argentinien u. Chile. (Farben-Ztg. **40**. 269—70. 293—95. 322—23. 30/3. 1935.) SCHEIFELE.

R. Tersand, *Studien zur Fabrikation von Nitro- und Acetylcelluloselacken.* (Vgl. C. **1935**. I. 967.) Nitrocelluloselösungsmm. (Propionate). (Caoutchouc et Guttapercha **32**. 17 034—36. 15. Jan. 1935.) SCHEIFELE.

P. S. Symons, *Celluloselacke im Innenanstrich.* (Paint Colour Oil Varnish Ink Lacquer Manuf. **5**. 66—68. März 1935.) SCHEIFELE.

Paul Baur, *Anstrichstoffe für Luftschutzgerätschaften. Der zweckmäßige Schutz von Luft- und Gasschutzgerätschaften gegen die in Kampfstoffen und Desinfektionsmitteln enthaltenen aggressiven Chemikalien.* Für den Anstrich von Luftschutzgeräten kommen nur Chlorkautschuklacke u. reine eingebrannte Phenolharzlacke in Betracht, während Lacke auf Basis von modifiziertem Phenolharz u. Alkydharz ausscheiden. App., die Benzol-KW-stoffe u. Chlor-KW-stoffe enthalten, werden besser mit reinem Phenolharzlack geschützt, während Feuerschutz-, Atem- u. Giftschutzgeräte hauptsächlich mit Chlorkautschuk zu behandeln sind, wobei der Chlorkautschuk in Verb. mit kautschukähnlichen Stoffen zu verarbeiten ist. Für kleinere Gegenstände kommen dann auch reine Phenolharzlacke zur Anwendung, die bei 180° eingebrannt werden müssen. (Farben-Ztg. **40**. 161—62. 16/2. 1935.) SCHEIFELE.

Dönges, *Das Problem der Spritzlackierung im Waggonbau.* Die Nitrocelluloselackierung bietet Vorteile gegenüber der Öllackierung. Die Nitrocelluloselacke werden vor der Verwendung geprüft auf Viscosität, Deckfähigkeit, nichtflüchtige Bestandteile, Filmstärke, Festigkeit, Dehnung u. Härte der Filme. Die Verarbeitung der Nitrocellulose bietet die Möglichkeit der billigeren Spritzlackierung gegenüber der Pinsellackierung sowie die Verwendung vorzugsweise einheim. Rohstoffe. (Farben-Ztg. **40**. 184—85. 212—15. 2/3. 1935.) SCHEIFELE.

—, *Gummi arabicum und seine Bedeutung für die Industrie.* Gummi arabicum findet Verwendung in der Textilindustrie, Stoffdruckerei, Weberei, Färberei, Zuckerwarenfabrikation, Kautabakherst., Emulsionsfabrikation, Papierindustrie, Kunstblumenindustrie, Lithographie, Zündholz- u. Nährmittelfabrikation. (Gelatine, Leim, Klebstoffe **2**. 275—78. Dez. 1934.) SCHEIFELE.

—, *Neue Wege zur Schaffung von einheimischen Werkstoffen auf Kunstharzbasis.* Neuartige Preßmassen mit Drahtgewebeeinlage. (Metallbörse **25**. 194. 13/2. 1935.) SCHEIFELE.

K. Brandenburger, *Schriftplatten aus geschichteten Preßstoffen.* Papier wird mit einer wss. Harnstoff-Thioharnstoff-Formaldehydlsg. getränkt u. nach dem Trocknen an der Luft verpreßt. (Gelatine, Leim, Klebstoffe **3**. 18—19. Jan./Febr. 1935.) SCHEIF.

Kalle & Co. Akt.-Ges., Wiesbaden-Biebrich, und **Kurt Sponsel**, Wiesbaden-Biebrich, *Herstellung von wisch- und wetterfesten Anstrichfarben* aus Celluloseäthern u. üblichen Zusatzstoffen, dad. gek., daß man wss. Lsgg. von Celluloseäthern, die kalkechte Farben mit oder ohne Beimengung von Trockenstoffen, Harzen, Füllstoffen, wasserabstoßenden Mitteln, wie Paraffin, Wachsen, Wachsemulsionen, enthalten, wss. Dispersionen von Erdalkalihydroxyden zusetzt. — Die Farben werden mit W. eingesumpft, vom überstehenden W. abgegossen, darauf mit einer wss. Oxäthylcellulose angeteigt, u. hierzu wird eingesumpfter Kalk [40% $Ca(OH)_2$] gegeben, z. B. in folgenden Mengenverhältnissen: 500 (Gewichtsteile) 4%ig. Oxäthylmethylcellulose, 500 Weißkalk, 100—600 Farben. (**D. R. P. 609 488** Kl. 22g vom 25/11. 1932, ausg. 15/2. 1935.) SCHREIBER.

Canadian Safety Fuse Co. Ltd., Brownsburg, Quebec, übert. von: **David Edelblute**, Pearsall, Pittsburg, Pa., *Wasserfestes Überzugsmittel*, bestehend aus 25—90 (%) Wachs, 5—75 Esterharz, 5—50 Paraffin. (**Can. P. 337 634** vom 30/7. 1932, ausg. 5/12. 1933.) SCHREIBER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte aus mehrwertigen Alkoholen und mehrbasischen Säuren.* Mehrbas. Säuren, z. B. *Phthalsäure* bzw. ihr Anhydrid oder *Adipinsäure*, werden mit *Methylolverbb.*, die man durch Kondensation von CH_2O mit Aldehyden u. Ketonen mit mindestens 3 C-Atomen erhält u. die somit mindestens 2-wertige Alkohole darstellen,

werden, gegebenenfalls unter Mitkondensation fetter, vorzugsweise *trocknender Öle* u. gegebenenfalls in Ggw. hochsiedender KW-stoffe als Lösungsmm. zu Harzen kondensiert, die zur Herst. von *Lacken* u. *Überzügen* aller Art dienen. Solche Methylolverbb. sind z. B. *Dimethyloldimethylmethan*, Kp. 122° bei 40 mm Hg, F. 129°, *2,2,6,6-Tetramethylolcyclohexanol*, *Äthyltrimethylolmethan*, Kp. 180°, F. 58—60°, *Amyltrimethylolmethan*, Kp. 176—178°, *Trimethylolmethylmethan*, *Trimethyloläthylmethan*, *Methyläthyldimethylolmethan*, *Trimethylolphenylmethan*, *2,2,6,6-Tetramethyl-3-methylcyclohexanol*, *2,2,5,5-Tetramethylcyclopentanol* u. *2,2,4,4-Tetramethylolcyclobutanol*. Es können auch Methylolverbb., die durch Anlagerung von CH_2O an tertiäre Basen, z. B. an Pyridin- oder Chinolinderivv., entstehen, z. B. *Dimethylolchinaldin* (α-*Chinolylpropandiol*) Verwendung finden, auch können die Methylolverbb. zusammen mit gewöhnlichen mehrwertigen Alkoholen angewandt werden. Außer zu den schon genannten Zwecken können die Prodd. als *Bindemittel*, in *Zementen*, zur Herst. von *Formkörpern* u. als *Imprägniermittel* Verwendung finden. (**E. P. 419 604** vom 13/5. 1933, ausg. 13/12. 1934. A. Prior. 13/5. 1932.) Eben.

Economy Fuse and Mfg. Co., übert. von: **Oscar A. Cherry**, Chicago, Ill., V. St. A., *Harzartige Kondensationsprodukte aus mehrbasischen Säuren und mehrwertigen Alkoholen*. Als mehrbas. Säuren werden *Dioxydiphenyldicarbonsäure* (I), F. 238°, l. in Aceton, durch Kondensation von *Salicylsäure* mit 40%ig. *CH_2O*-Lsg. erhalten, u. *Citronensäure* (II) verwendet. In letzterem Falle wird *Methylviolett 2 B* als Indicator bei der Kondensation benutzt. Die Kondensation von I mit mehrwertigen Alkoholen wird vorzugsweise in Ggw. von *Kolophonium* oder von *Fettsäuren trocknender Öle* ausgeführt. Diese Prodd. können für sich zur Herst. von Lacken dienen als auch *Nitrocelluloselacken* oder *Celluloseacetatlacken* zugesetzt werden, während die Prodd. aus II zur Herst. von fast farblosen *Formkörpern* verwendet werden können. — Z. B. werden 282 I mit 123 *Glycerin* in üblicher Weise zu einem fast farblosen Weichharz kondensiert, das noch unveresterte OH-Gruppen enthält. Hierbei muß das Glycerin allmählich zugesetzt werden. Dem Kondensationsprod. werden dann 600 Kolophonium zugesetzt, worauf 15 Min. auf 240° erhitzt wird. Mit derselben Menge *Holzölfettsäuregemisch* wird ein etwas zäheres Harz erhalten. Oder es werden 200 kryst. II mit 100 Glycerin in Ggw. von 8 ccm einer 0,1%ig. Lsg. von Methylviolett 2 B in W. in bekannter Weise kondensiert, worauf die Schmelze zu dünnen Schichten ausgewalzt oder in eine andere gewünschte Form gebracht wird. Durch weiteres Erhitzen auf vorzugsweise 175° werden die Prodd. farblos. Bei noch weiterem Erhitzen nehmen sie zwar eine gelbliche Farbe an, werden aber in ihrer W.-Beständigkeit erhöht. (**A. PP. 1 982 788** vom 6/9. 1932, ausg. 4/12. 1934; **1 983 658** vom 14/8. 1930, ausg. 11/12. 1934.) Eben.

Degea Akt.-Ges. (Auergesellschaft), Berlin, *Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte aus mehrbasischen Carbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen*, dad. gek., daß man die nach bekannten Verff. erhaltenen sauren Kondensationsprodd. aus mehrbas. Carbonsäuren u. mehrwertigen Alkoholen mit einwertigen Alkoholen verestert u. die so gewonnenen Prodd. durch weiteres Erhitzen in den C-Zustand überführt. Die Veresterung der sauren Kondensationsprodd. erfolgt nach bekannten Methoden, z. B. durch Kochen ihrer alkoh. Lsgg. in Ggw. von etwas HCl oder H_2SO_4. Die erhaltenen Kondensationsprodd. sind prakt. neutral u. sind durch Erhitzen auf 100—150° innerhalb mehrerer Tage oder auf 200—250° innerhalb einiger Stdn. in den unl. C-Zustand übergeführt worden. Die Prodd. dienen zur *Lackierung säureempfindlicher Bleche*, zur *Imprägnierung* oder zum *Überziehen* von *Papier* oder *Geweben* u. zur Herst. *plast. Massen*, die säureempfindliche Pigmente oder Füllstoffe enthalten. — Z. B. werden 4,4 *Adipinsäure* mit 2,5 *Glycerin* (80%ig) 8 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Das entstandene fliegenleimähnliche Prod. mit der SZ. 134 wird in der gleichen Menge von 20% HCl enthaltendem A. gel. Darauf wird 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillieren des A. u. der HCl sinkt die SZ. auf 15. Statt der Adipinsäure können andere mehrbas. Säuren, statt des Glycerins andere mehrwertige Alkohole u. statt des A. *Methyl-* oder *Propylalkohol* verwendet werden. (**D. R. P. 609 243** Kl. 12o vom 18/11. 1930, ausg. 13/2. 1935.) Eben.

Kaumagraph Co., New York, übert. von: **Winthrop Stanley Lawrence**, Rego Park, **Vladimir Tuma**, Astoria, und **Ira F. B. Hutton**, Woodhaven, N. Y., V. St. A., *Verzierungsverfahren für Gegenstände aus Glas, Harz, Kunstharz usw.* Die Gegenstände werden zunächst durch Hitze oberflächlich erweicht, dann wird ein Abziehbild aufgepreßt, der Papierträger entfernt u. nochmals erhitzt. Anschließend können bestimmte Stellen mit Säuren angeätzt u. event. mit einer Farbpaste gefärbt werden.

Beispiel für eine Mischung zum Verzieren von Kunstharzflächen mittels Abziehbildern: 55 (Teile) Schellack, 30 Harz, 30 Trikresylphosphat u. 36 Cadmiumselenid. — Beispiel für eine Farbpaste zum Auffärben geätzter Stellen: 100 Teile W., 4 $KMnO_4$ u. 120 TiO_2. (**A. P. 1979331** vom 15/4. 1931, ausg. 6/11. 1934.) BRAUNS.

Pacific Mills, Lawrence, übert. von: **Kenneth Homes Barnard**, Andover, Mass., V. St. A., *Polierrad* aus übereinander gelegten Scheiben aus Gewebe, z. B. Baumwollgewebe, dad. gek., daß das Gewebe mit einer wss. Lsg. von Kolophoniumseife u. Glycerin bis zur Sättigung getränkt, von der überschüssigen Lsg. befreit u. dann getrocknet ist. (**A. P. 1964901** vom 7/3. 1934, ausg. 3/7. 1934.) SARRE.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

F. Harriss Cotton, *Besondere Eigenschaften von Latex.* (Vgl. C. **1935**. I. 2452.) Konzentrieren u. Mischen von Latex. Herst. von Füllstoffdispersionen. Viscosität von Latex u. Jatex. Oberflächenspannung. Einfluß atmosphär. Feuchtigkeit, Vulkanisation usw. (India Rubber J. **89**. Nr. 6. 7—11. 9/2. 1935.) H. MÜLLER.

Rudolf Ditmar, *Neue Prinzipien, die sich auf Kautschukfüllstoffe beziehen.* Verbesserung der Füllstoffe durch geeignete Prozesse. Herst. von Ruß, feinverteiltem Schwefel, Zinkweiß, Kaolin, Titanweiß usw. Angaben diesbezüglicher Patente. (Caoutchouc et Guttapercha **31**. 16743—45. 16805—07. 1934.) H. MÜLLER.

Paul Bary, *Verwendung von Knochenleim in der Kautschukindustrie.* Vorteile, die die Verwendung von Leim in Gummi u. Latexmischungen bietet. Erhöhung der Füllstoffdispersion während des Mischens. Verbesserung des Abnutzungswiderstandes usw. (Rev. gén. Caoutchouc **11**. Nr. 107. 3—13. Dez. 1934.) H. MÜLLER.

Paul Köhler, *Aus der Urgeschichte der Schwammgummifabrikation.* I. Beschreibung der ersten Schwammherst. in russ. Fabriken unter deutscher Leitung. (Kautschuk **11**. 46—48. März 1935.) H. MÜLLER.

L. Périn, *Gummierung von Geweben auf dem Kalander.* Einiges über die Schwierigkeiten des Gummierens auf dem Kalander, richtige Wahl der Kalandertemp., Regelmäßigkeit des Gummierungsgewichtes, Haftfestigkeit der Gummierung auf dem Gewebe, Kalandereffekt usw. (Caoutchouc et Guttapercha **31**. 16775—77. 16800—802. 1934.) H. MÜLLER.

F. C. Pratt, *Latex gegen Kautschuk für Textilien.* Vorteile der Verwendung von Latex sind: Fortfall der Verwendung von Lösungsmm., der Vulkanisation mit S_2Cl_2, einfache Maschinen. Luftdurchlässige Stoffe lassen sich ebensogut herstellen wie vollständig wasserdichte. (Rayon Melliand Text. Monthly **15**. 499. 1934.) SÜVERN.

—, *Die Rückgewinnung von Lösungsmitteln durch Aktivkohle.* (Rev. gén. Caoutchouc **12**. Nr. 108. 18. Jan. 1935.) H. MÜLLER.

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Zusatzstoffe für Kautschuk oder Kautschukmilch* bestehend aus den Derivv. hochmolekularer aliphat. Alkohole, insbesondere ihren Sulfonaten, z. B. den Äthern dieser Alkohole, den Estern mit ein- oder mehrbas. organ. Säuren, den sauren Estern mehrbas. organ. oder anorgan. Säuren, wobei die sauren Ester mit Basen, wie Piperidin, Chinolin, Triäthanolamin, Cyclohexylamin, neutralisiert werden. Genannt sind *Octylbutyl-, Dodecyl-, Decylphenyl-, Glykolmonocetyl-, 1,12-Stearylenglykolmonobutyläther, Cetylacetat, Dodecylbutyrat, Octadecenylbenzoat, Dioleyladipinsäure-, Dicetylweinsäure-, Didodecylphthalsäureester*, das *Piperidinsalz* des *sauren Tetradecylbernsteinsäureesters*, das Na-Salz des sauren Oleyladipinsäureesters oder des Dodecylschwefelsäureesters, ferner die neutralisierten Sulfonate des Cetyl-, Dodecyl-, Oleyl-, Ricinusalkohols. Weichmacher u. Verteiler für Kautschukmischungen, Netzmittel bei der Gewebeimprägnierung mit Kautschukmilch. (**F. P. 44382** vom 30/12. 1933, ausg. 29/12. 1934. D. Prior. 31/12. 1932. Zus. zu F. P. 689541; C. 1931. I. 535.) PANKOW.

International Latex Processes Ltd., Guernsey (Erfinder: **Evelyn William Madge, Edward Arthur Murphy** und **Francis James Payne**), *Herstellung von Kautschukwaren mit klebriger Oberfläche.* Aus Kautschukmilch hergestellte Gegenstände weisen eine nicht klebrige Oberfläche auf, die für Verklebungen u. a. ungeeignet ist. Man überzieht sie daher mit einer sehr dünnen Schicht aus einer von Füll- u. Zusatzstoffen freien (oder höchstens bis zu 5% enthaltenden) Kautschukmilch u. koaguliert z. B. durch Trocknen. Man hält den Überzug bei niedrigen Tempp., um eine Wanderung des in der Hauptmischung enthaltenen S in diesen Überzug zu vermeiden, da die klebende

Eig. des Überzuges hierdurch zerstört werden würde. (F. P. **774 495** vom 12/6. 1934, ausg. 7/12. 1934. E. Prior. 25/7. 1933.) PANKOW.

International Latex Processes Ltd., Guernsey (Erfinder: **Gustavo de Porcellinis**), *Kräuseln von Kautschukoberflächen.* Man stellt den Kautschukgegenstand in bekannter Weise aus Kautschukmilch her u. bringt auf den fast trockenen Gegenstand einen Überzug aus Kautschukmilch auf u. behandelt (befeuchtet, taucht) diesen vor dem Koagulieren mit einer Mischung aus einem Kautschuklösungsm. u. einem Koagulierungsmittel (z. B. einer Mischung aus Bzl. oder Bzn. u. CH_3CO_2H). Dieser Überzug kann abweichend gefärbt sein. (F. P. **773 759** vom 28/5. 1934, ausg. 26/11. 1934. It. Prior. 23/6. 1933.) PANKOW.

Kaysam Syndicate Ltd., London, *Herstellen von hohlen Hartgummigegenständen komplizierter Gestalt.* Die wärmeempfindlichen oder nach bestimmter Zeit koagulierenden wss. Kautschukdispersionen werden zunächst zu hohlen Formkörpern einfacher Gestalt u. plast. Beschaffenheit verfestigt u. diese dann in noch plast. Zustande auf einem festen Dorn der gewünschten komplizierteren Gestalt aufgebracht u. durch Trocknen in den elast. Zustand übergeführt, worauf sie nach Abziehen von dem Kern vulkanisiert werden. (D. R. P. **609 713** Kl. 39a vom 2/12. 1932, ausg. 27/2. 1935.) SCHLITT.

Soc. Italiana Pirelli und **Ugo Pestalozza**, Mailand, *Herstellen von Gummifäden.* Zur Herst. von Kautschukfäden aus einer Platte, die aus koagulierter Kautschukdispersion besteht u. vor demVulkanisieren zerschnitten wird, enthält die Kautschukplatte während des Schneidens annähernd das gesamte Dispersionswasser, wodurch die frischgeschnittenen Fäden an ihren Schnittflächen aneinander haften. Die Kautschukplatte verhält sich während der folgenden Arbeitsvorgänge als eine einheitliche Platte, sie kann aber leicht in die einzelnen Fäden wieder getrennt werden. Die Schnittflächen werden während oder unmittelbar nach dem Schneiden mit konz. Lsg. von *Glucose, Zucker, Dextrin, Stärke* o. dgl. angefeuchtet. (D. R. P. **609 947** Kl. 39a vom 31/7. 1932, ausg. 1/3. 1935. E. Prior. 4/8. 1931.) SCHLITT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk* bestehend aus Substanzen der Formel $RNH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NHR'$, worin R Alkyl oder Aralkyl u. R' H, Alkyl oder Aralkyl bedeutet, u. der Diphenylrest an einem oder beiden Kernen durch Alkyl oder Alkoxygruppen substituiert sein kann. Genannt sind *Benzylbenzidin, symm. Dibenzylbenzidin, Benzyltolidin, Benzyldianisidin, Allylbenzidin, Butylbenzidin,* ferner Verbb. der Formel $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ u. *Benzylpropylbenzidin.* (E. P. **415 073** vom 15/2. 1933, ausg. 13/9. 1934.) PANKOW.

Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, O., V. St. A., *Alterungsschutzmittel für Kautschuk* bestehend aus einem Diamin, das wenigstens zwei Substituenten enthält, die aus zwei direkt miteinander verbundenen aromat. Resten bestehen, z. B. Diaminoderivv. von Diphenyl, Ditolyl, Dixylyl, Dinaphthyl. Die Stoffe können weitere Substituenten, wie Äther, Alkohole, primäre oder tertiäre Amine enthalten. Saure Gruppen, wie die Sulfonsäure- oder COOH-Gruppe, eignen sich wegen ihrer die Vulkanisation verzögernden Wrkg. nicht als Substituenten. Genannt sind: *N,N'-Di-(bisphenyl)-benzidin, Di-(bitolyl, -xylyl)-phenylendiamin, Bitolylbiphenyl-* oder *-xylylphenylendiamin, Biphenylbixylylphenylendiamin, Di-(binaphthyl)-phenylendiamin.* (E. P. **416 675** vom 18/3. 1933, ausg. 18/10. 1934. A. Prior. 23/3. 1932.) PANKOW.

XV. Gärungsindustrie.

P. Petit, *Über die bei der Gärung entstehenden Stoffe.* Zusammenstellung der verschiedenen Gärprodd. u. ihre Entstehung aus den Stoffen des Gärmittels unter Berücksichtigung der Arbeiten von SCHREDER, BRUNNER u. HAMPE über das *Bacterium Pseudomonas Lindneri-Kluyver* (*Termobacterium*) (C. **1933**. II. 3712). (Brasserie et Malterie **24**. 373—77. 5/3. 1935.) SCHINDLER.

R. H. Hopkins und **F. W. Norris**, *Die Gärungsgewerbe.* Literaturzusammenstellung u. Patentübersicht über Brauerei, Brennerei, Hefebiologie u. Analysenmethoden. (Rep. Fermentat. Ind. **1934**. 30 Seiten.) SCHINDLER.

Eduard Jacobsen, *Interessante praktische Versuche über Reinhefegärung.* Vf. bespricht die Vorteile bei Verwendung von Reinhefen zur Herst. von Obstweinen. Die angestellten Verss. haben bewiesen, daß es zweckmäßig ist, für bestimmte Weine u.

weinähnliche Getränke eine Auswahl der jeweils vorteilhaftesten Heferasse zu treffen. (Braunschweig. Konserven-Ztg. **1935**. Nr. 11. 3—5. 13/3.) SCHINDLER.

E. Belani, *Trockengips zur Gewinnung von absolutem Alkohol.* An Hand einer schemat. Darst. der A.-Entwässerungsapparatur nach dem Gipsverf. der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. bespricht Vf. die techn. u. wirtschaftlichen Vorteile dieses Verf. zur Gewinnung von absol. A. (Chem. Apparatur **22**. 25—27. 10/2. 1935.) SCHINDL.

T. R. Bolam, *Kolloide.* Bericht u. Literaturzusammenstellung über die Wrkgg. der Kolloide bei der *Bierherst.* (J. Inst. Brewing **41**. [N. S. 32.] 102—07. März 1935.) SCHINDLER.

K. Mohs, *Die Lagerungsbedingungen für Gerste und Malz.* Lagerfestigkeit ist nur bei möglichst niedrigem W.-Geh. zu erreichen. Daneben ist möglichst k. Aufbewahrung u. Durchlüftung Bedingung. Bakterielle Schädlinge werden so am besten bekämpft. Gegen Verlust durch Kornkäfer hilft Einstäuben mit MgO oder feingemahlener SiO_2, als *Naaki* im Handel oder Vergasen von HCN (*Zyklon*) oder Äthylenoxyd (*T-Gas*) in gasdichten Silos. (Tages-Ztg. Brauerei **38**. 165. 9/3. 1935.) SCHINDL.

P. Petit, *Das Trocknen des Hopfens.* Beschreibung moderner Trockenverff., bei denen der frische Hopfen nicht wie bisher üblich sogleich bei etwa 75°, sondern zunächst bei 40—50° u. schließlich bei 50—60° getrocknet wird. Hierdurch wird besseres Erhalten des Aromas bedingt. Angaben über elektr. betriebene Trockenvorr. (Brasserie et Malterie **24**. 341—45. 5/2. 1935.) SCHINDLER.

T. K. Walker, J. H. H. Hastings und **E. Vero**, *Bericht über die konservierenden Eigenschaften von Hopfen.* XVI. *Studie über die Einwirkung antiseptischer Stoffe auf das Wachstum von Bac. bulgaricus zur Auswahl von Vergleichslösungen zur Bestimmung der antiseptischen Kraft von Hopfen.* (XV. vgl. C. **1933**. II. 3208.) Vff. verglichen die Wrkg. von Phenol, 8-Oxychinolinsulfat (Chinosol), Chinhydron u. Jodessigsäure auf die Säurebldg. durch Bac. bulgaricus in Würzen. Sehr reines Phenol mit F. nicht unter 40° ist für Standardzwecke der geeignetste Stoff. Tabellen u. Diagramme. (J. Inst. Brewing **41**. [N. S. 32.] 92—102. März 1935.) SCHINDLER.

P. Petit, *Korrektur der Brauwässer durch Säuren.* Vf. bespricht die verschiedenen Verff. zur Erhöhung der Acidität von Brauwässern, besonders mit HCl, H_3PO_4 u. Milchsäure, die in Deutschland verboten sind. Außer der p_H-Beeinflussung u. damit der Hefegärung zugunsten des Brauprozesses u. der Geschmacksverbesserung der so erzeugten Biere treten keinerlei Nebenerscheinungen auf. Das in Deutschland erlaubte Verf. der biolog. Säuerung mittels Bac. Delbrückii gibt mit verschiedenen Malzen keine einheitlichen Resultate. Ferner wird das Elektroosmoseverf. besprochen. (Brasserie et Malterie **24**. 357—61. 20/2. 1935.) SCHINDLER.

W. Schmauder, *Zeitgemäßes über Aluminium.* Besprechung der Vorteile bei der Verwendung von Al-Bottichen u. -Tanks im Brauereigewerbe. (Tages-Ztg. Brauerei **38**. 168—69. 9/3. 1935.) SCHINDLER.

S. Rosier, *Eine einfache Methode zur Bestimmung des Extraktes von Gersten, Mais und Reis.* Statt der von WINDISCH-KOLBACH vorgeschlagenen Extraktbest.-Methode mit Hilfe eines fl. Auszuges von Diastase, der mit Chloroform u. Aceton konserviert wird, ändert Vf. die Methode dahin, daß er 2 g trockene Diastase von MERCK mit Erfolg verwendet. (Petit J. Brasseur **43**. 255—56. 8/3. 1935.) SCHINDLER.

Volkmar Klopfer, Dresden, *Herstellung eines Gärungsgetränkes* unter Mitverwendung von Getreidekeimen, dad. gek., daß die Getreidekeime in Verb. mit Getreidemalz zu einer Würze verarbeitet u. dann in bekannter Weise vergoren werden. — 25 (Teile) gereinigte, gemahlene Roggenkeime werden mit 75 gemahlenem Getreidemalz gemischt, zu Würze verarbeitet u. vergoren. (**D. R. P. 607 928** Kl. 6b vom 24/11. 1932, ausg. 10/1. 1935.) SCHINDLER.

Herman Frederick Willkie, Canada, *Altern von Spirituosen.* Man unterwirft die alkoh. Fl. der Dest., leitet die Dämpfe in eine Kammer, die mit einem katalyt. wirkenden Stoff versehen ist, bringt sie dort mit O_2 in innige Berührung, saugt sie nach erfolgter Alterung aus der Kammer ab u. kondensiert sie schließlich. Als Katalysator verwendet man vorzugsweise aus Kokosnußschalen gewonnene akt. Kohle. (**F. P. 773 202** vom 12/5. 1934, ausg. 14/11. 1934. A. Priorr. 13/5. 1933 u. 28/11. 1933.) BIEB.

Philippe Malvezin, Frankreich, *Sterilisieren von Wein.* Man behandelt Wein mit Cl, insbesondere „Eau de Javel", u. rührt aktivierte Holzkohle ein, die das überschüssige Cl adsorbiert. Zweckmäßig wird der Wein vor der Chlorierung mit Kaolin

versetzt u. nach einer Einw. von einigen Stdn. filtriert. (F. P. 773 890 vom 23/8. 1933, ausg. 27/11. 1934.) BIEBERSTEIN.

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Ernst Berliner, *Prüfung des zur Mühle kommenden Weizens auf Kleberqualität.* Schrotkleberquellprüfung u. Zuckerbest. sind zur Zeit die besten Schnellmethoden zur Beurteilung von Weizen. (Mühle **72**. 175—76. 8/2. 1935. Forschungsinst. f. Getreidechemie, Darmstadt.) HAEVECKER.

Hugo Kühl, *Die enzymatischen Wirkungen der Kleie.* Filtrierte wss. Kleieauszüge färben sich nach einiger Zeit dunkel infolge Oxydasewrkg. Das gleiche gilt für alkoh. Auszüge von Weizen- u. Roggenkeimen. Die Wrkg. der Oxydase ist eine unerwünschte bei der Verwendung von wss. Kleieauszügen als Backhilfsmittel. (Mühle **71**. 1413—14. 1445—46. 14/12. 1934.) HAEVECKER.

F. Schröder, *Brotsorten des Handels, ihre Bezeichnung, Herstellung und Beurteilung.* (Z. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwes. **22**. 1—13. Jan. 1935.) HAEVECKER.

George L. Baker, *Verbesserte Methoden der Geleeherstellung.* (Canner **30**. Nr. 6. 19—21. 24. Jan. 1935. — C. **1935**. I. 1788.) GROSZFELD.

A. C. Dahlberg, *Eiscrem mit hohem Gehalt an Trockenmasse.* Besprechung verschiedener Vorschläge u. Patente, den Geh. an Milchtrockenmasse in Eiscrem zu erhöhen u. Störungen dabei durch Milchzucker u. Geschmacksabweichungen zu vermeiden. Über Einzelheiten vgl. Original. (Ice Cream Trade J. **31**. Nr. 1. 30—32. Jan. 1935. Geneva, N. Y. State Agricultural Experiment Station.) GROSZFELD.

John T. Parker, *Cremfüllungen.* Angabe von Rezepten u. Vorschriften zur Herst. von mit Milch, Agar, Zuckerarten u. Eibestandteilen bereiteten Cremen. (Food Manuf. **10**. 62. 63. Febr. 1935.) GROSZFELD.

Adolf Wenusch, *Über das Auftreten von Harzen im Tabakrauch.* (Vgl. v. DEGRAZIA; C. **1914**. I. 1196). Hinweis auf frühere bisher unveröffentlichte Verss. von HAID (1867), nach denen Kentuckytabak neben äth. Öl als Harze *Kentuckyn, Kentuckylinsäure, Kentuckynolsäure,* u. *Kentuckynsäure* enthält. Über Darst. u. weitere Eigg. vgl. Original. Im Hauptstromrauch von 350 Zigaretten (= 300 g verrauchtem Tabak) wurden nach ähnlichem Verf. von Vf. gefunden: In Ä. l. u. in A. durch Pb-Acetat fällbare Harzsäure 0,4, in Ä. l. u. im A. nicht fällbare Harzsäure 1,4, in Ä. unl. Harzsäure 2,2, Unverseifbares in Ä. l. Harz 2,7, in W.-Dampf flüchtiges Öl 0,5 g. Die Harze liefern positive Rk. nach LIEBERMANN sowie SALKOWSKI-HESSE. Physiol. belanglos u. als Aromastoffe von geringer Bedeutung wirken sie als Mucilaginosa. (Z. Unters. Lebensmittel **69**. 81—85. Jan. 1935. Wien.) GROSZFELD.

Maurice Déribéré, *Der p_H-Begriff in der Mikrobiologie.* Darst. im Zusammenhange. Tabellen über biol. Grenz-p_H u. Wirkungsoptimum von Bakterien u. verschiedenen Enzymen. (Ann. Hyg. publ., ind. sociale **1934**. 358—70.) GROSZFELD.

Maurice Déribéré, *Die Anwendung des p_H bei der Fleischkontrolle.* Darst. im Zusammenhange. Hinweis auf die Verss. von BROTZU (vgl. C. **1932**. II. 1386) u. VAN OYEN (vgl. C. **1933**. II. 2473). (Ann. Hyg. publ., ind. sociale **1934**. 562—64.) GROSZFELD.

R. Holcomb und **W. A. Maw**, *Analyse und Zusammensetzung des Fleisches des Haushuhns.* Die aus Haut, Fett u. Fleisch des ganzen Schlachthuhns bestehenden Proben von 32 Tieren enthielten im Mittel (mittlere Abweichung) an W. 65,33 (± 4,10), Fett 13,99 (± 4,99), Asche 0,89 (± 0,05), Protein 19,79 (± 1,59), N 3,298 (± 0,507) %. Der Fettgeh. war dem W.-Geh. umgekehrt proportional, Korrelationskoeff. $r = -0{,}962$. Bei der Fettbest. war die Aufschlußmethode mit HCl der nach SOXHLET weit überlegen an Genauigkeit u. Zeitersparnis. (Canad. J. Res. **11**. 613—21. Nov. 1934. Quebec, Canada, Macdonald College.) GROSZFELD.

S. V. Layson, *Reinigung der Betriebsanlage und ihre Beziehung zur Milchqualität.* (Milk Plant Monthly **24**. Nr. 3. 38—44. 67. März 1935. Illinois Dep. of Public Health.) GD.-

Leslie Herbert Lampitt und **John Herbert Bushill**, *Die Dialyse der Milch.* II. *Einige Faktoren, die die Verteilung von Calcium und Phosphor beeinflussen.* (I. vgl. C. **1934**. I. 1729.) Verdünnung der Milch verursacht ein Sinken der Acidität u. führt, wie durch stat. Dialyse festgestellt, zu einer Erhöhung des Verhältnisses (V) von dialysierbarem Ca/anorgan. P. Säurezunahme durch Bakterienwrkg. erhöht V wesentlich. Daraus folgt, daß sowohl p_H-Abnahme (durch Bakterienwrkg.) als auch p_H-Zunahme (durch Verdünnung) sich in einer Zunahme von dialysierbarem Ca u. anorgan. P äußert. Weder Änderung der Acidität noch Verdünnung der Milch scheint den dialysierbaren

organ. P der Milch zu beeinflussen. Nach stat. Dialyse u. unter kontrollierten Bedingungen bei n. Milch schwankt der dialysierbare Anteil an Ca zwischen 25—33, Gesamt-P 43—51, anorgan. P 33—41% [Ergebnisse an frischer, pasteurisierter u. Trockenmilch (dried separated)]. Die Wrkg. der Verdünnung auf das Ca ist bei Trockenmilch nach dem Sprühverf. weit geringer als bei pasteurisierter, was entweder eine Erhitzungs- oder eine Dehydrationswrkg. anzuzeigen scheint. Die Wrkg. der Hitze ist viel weniger bestimmt, es scheint aber, daß sie den Geh. an l. P u. l. Ca erniedrigt. (Biochemical J. **28**. 1305—12. 1934. London W 14, Messrs. J. Lyons and Co., Ltd.) Gd.

Ralph E. Irwin, *Der gegenwärtige Stand der Hochtemperatur-Kurzzeitpasteurisierung von Milch.* Beschreibung u. Abbildung verschiedener Typen der heutigen Hochkurzpasteurisierapp. in den Vereinigten Staaten. (Milk Plant Monthly **24**. Nr. 3. 24—33. März 1935. Pennsylvania State Dep. of Health.) Groszfeld.

J. C. Marquardt und **A. C. Dahlberg**, *Geschmack der pasteurisierten Milch und ihre Aufrahmungsfähigkeit unter dem Einflusse der Temperaturen des Heizmediums und der Pasteuriseurauskleidungen.* Milch wurde ohne Annahme des Kochgeschmacks in einem mit Glas ausgekleideten Gefäß mit W. von 215° F oder Dampf von 220° F erwärmt, in einem Gefäß mit rostfreier Stahlauskleidung mit W. von 200° F. Milch mit niedrigem oder hohem Fettgeh. u. solche von verschiedener hygien. Güte verhielt sich gleich. Die Temp. des Heizmittels beeinflußte nicht die Aufrahmungsfähigkeit. Der Geschmack der Milch war bisweilen verbessert, wenn das Gefäß auf 125° F gekühlt wurde, bevor die Milch die Kühlschlangen passierte. Leichter Kochgeschmack ließ sich in Verss. durch Ggw. von Haut oder Bodensatz im Gefäß nicht erzeugen, weder in emaillierten noch rostfreien stählernen Gefäßen. Momenterhitzung von Milch auf 170° F, 1 Min., erzeugt keinen Kochgeschmack. Milch widersteht höheren Tempp. ohne Entw. von Kochgeschmack, als gewöhnlich angenommen wird. Kochgeschmack neigt beim Aufbewahren von Milch zum Verschwinden; auch wird sogenannter pappiger (cardboard) Geschmack oft mit Kochgeschmack verwechselt. (Bull. New York State agric. Exp. Stat. Techn. Bull. **223**. Nr. 1—19. 1934.) Groszfeld.

Gerald Thomas Pyne, *Das kolloide Milchphosphat.* Verss. über die Wrkg. von kolloidem Ca-Phosphat (u. -Carbonat) auf die Formaldehydtitration von Ca-Caseinogenat zeigten das Bestehen einer Art von chem. Vereinigung zwischen dem Ca-Caseinogenat u. dem kolloiden Phosphat in der Milch. Nach Prüfung der Wrkg. von Oxalat auf die titrierbare Säure der Milch u. die Caseinogencalciumphosphatkomplexe ist ferner der anorgan. Kolloidbestandteil in der Hauptsache, wenn nicht völlig, $Ca_3(PO_4)_2$, bestätigt auch durch Vers.-Ergebnisse bei Bereitung u. elektrometr. Titration der Komplexe. Das Gesamtergebnis deutet an, daß das Caseinogencalciumphosphat der Milch die Natur eines Doppelsalzes von Ca-Caseinogenat u. $Ca_3(PO_4)_2$ besitzt. (Biochemical J. **28**. 940—48. 1934. Cork, Univ.) Groszfeld.

George Robertson Howat und **Norman Charles Wright**, *Die Hitzekoagulierung von Caseinogen. I. Die Rolle der Phosphorabspaltung.* Bei Erhitzen einer neutralen Ca-Caseinogenatlsg. auf 120° treten folgende Rkk. ein: Aus dem Caseinogenmolekül wird ziemlich rasch P frei unter folgender Umwandlung des größeren Teiles des Caseinogens in ein entphosphortes (dephosphorised) Prod. Dabei wird ein kleiner Teil des Proteins abgebaut, nachweisbar an einer fortschreitenden Zunahme des Nichtprotein-N. Das entphosphorte, weniger hitzebeständige Prod. wird durch fortgesetzte Hitzebehandlung rasch koaguliert. Da die Basenbindungskapazität des entphosphorten Prod. kleiner ist als die von Caseinogen, wird gleichzeitig Ca in Ionenform oder in Bindung mit anorgan. Phosphat oder Proteinabbauprodd. frei. Der Überschuß an so freigewordenen Ca-Ionen erhöht die Hitzeempfindlichkeit des ursprünglichen Caseinogens u. des entphosphorten Prod. unter folgender Beschleunigung der Koagulationsgeschwindigkeit. Wenn auch die genannten Rkk. durch Freiwerden von P u. Ca eine große Rolle bei der Koagulation spielen, sind sie doch wahrscheinlich nicht die einzigen Faktoren dabei; auch p_H-Verschiebungen der Lsg. u. Änderungen im Dispersions- u. Hydratationsgrad der Proteinteilchen werden zweifellos von großem Einfluß dabei sein. Die durch die drast. Hitzebehandlung bei 120°, bis zu 5 Stdn., erhaltenen Ergebnisse lassen sich aber nicht direkt auf Hitzekoagulierung bei der Herst. von evaporierter Milch übertragen. (Biochemical J. **28**. 1336—45. 1934. Kirkhill, Ayr., Hannah Dairy Research Inst.) Groszfeld.

F. Karnicki und **W. Dorner**, *Die Milchsäurebakterienflora der in der schweizerischen Käserei üblichsten Lab- und Kulturarten.* Nach Unters. von 49 Proben Schottenmagenlab, Sirtenmagenlab, Fettsirtenkultur u. Fettsirtenkäsereikultur waren darin Tbm. lactis (I)

u. Str. thermophilus (II) die häufigsten Milchsäurebakterien. In 85% aller Labe u. Kulturen war I vorherrschend. In 88% der Fälle, wenn Streptokokken isoliert wurden, war II vorhanden. Betabakterien waren in über 85% aller Magenlabproben nachzuweisen, dagegen in weniger als 20% der übrigen Kulturen. Weder Tbm. helveticum noch Str. lactis spielen in den üblichen Laben u. Kulturen die Hauptrolle. (Landwirtsch. Jb. Schweiz **48**. 1079—1100. 1934. Liebefeld-Bern.) Groszfeld.

Albert Werner, *Über den Mineralstoffgehalt deutscher Futtermittel und seine Beeinflussung durch Düngung und Herkunft.* Verss. mit Süßlupinen, Mais, Zucker- u. Runkelrübenblättern sowie Markstammkohl. Über die Ergebnisse (Tabellen) vgl. Original. (Landwirtsch. Versuchsstat. **121**. 223—80. 1934. Berlin, Tierphysiol. Inst. d. Landwirtsch. Hochsch.) Groszfeld.

A. Bömer, W. Bünger, W. Helms, W. Kleberger, Ph. Malkomesius, D. Meyer und **M. Popp**, II. *Versuche über den Einfluß von fett- und salzarmen und von fett- und salzreichen Heringsmehlen auf Gewichtszunahme und Güte der Schlachtprodukte.* (I. vgl. C. **1934**. II. 3450.) Nach 15 Einzelverss. an 308 Schweinen wurde Gesundheit u. Wohlbefinden der Tiere auch durch Verfütterung von täglich bis zu 300 g Heringsmehl mit 8—12% NaCl, selbst bei einer Dauer von fast 4 Monaten, nicht beeinflußt, sondern eine Anregung der Freßlust dadurch beobachtet. Auch zeigten die mit zahlreichen Heringsmehlen gefütterten Schweine nicht größeren Tränkwasserverbrauch. Nachweisbare Beeinflussung der Schlachtqualität fand nicht statt. — Verfütterung von Heringsmehlen mit 9—22% Fett — bis fast 300 g täglich — beeinflußte die Lebendgewichtszunahme meistens günstiger als die von fettarmen, Wrkg. des Geh. an Vitamin A u. D. Nachteilige Beeinflussung der Schlachtprodd. wurde auch nach fettreichen Heringsmehlen nicht gefunden, ist aber von anderer Seite beobachtet worden. (Landwirtsch. Versuchsstat. **120**. 225—59. 1934. Münster i. W., Rostock, Gießen, Breslau, Oldenburg.) Groszfeld.

E. Mangold und **W. Lintzel**, *Die Verdaulichkeit der Nährstoffe im Süßlupinenschrot bei Schweinen.* Die verwendeten Süßlupinensamen hatten einen Rohproteingeh. von 39,60%. Der Geh. an verdaulichem Rohprotein betrug 36,67, an verdaulichem Eiweiß 33,13%. Auch die biol. Wertigkeit des Eiweißes entspricht etwa der der Gerste. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. B. Tierernährg. **7**. 84—94. Febr. 1935. Berlin, Tierphysiol. Inst. d. Univ.) Groszfeld.

Jesse Francis Mc Clendon, Earl Barrett und **Thomas Canniff**, *Der Jodgehalt von Kartoffeln.* Zur Best. diente entweder Veraschung im elektr. Ofen, 36 Stdn. bei 400°, oder Verbrennung in einer Verbrennungsröhre von besonderem Bau (Abbildung im Original, vgl. auch C. **1934**. I. 410). Im elektr. Ofen entstehen Jodverluste, deren Höhe aber bei gleichmäßigem Arbeiten abschätzbar sind. Angaben über den Jodgeh. von Kartoffeln aus verschiedenen Teilen Minnesotas, vgl. Original. (Biochemical J. **28**. 1209—11. 1934. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) Groszfeld.

O. Reichard, *Die quantitative Bestimmung der Citronensäure als Pentabromaceton in wässerigen Säurelösungen, in Citraten, in Fruchtsäften und in Fruchtsaftzubereitungen.* Vf. erweitert seinen Bericht über die Best. von Citronensäure als Pentabromaceton (C. **1934**. II. 2917) in wss. Lsg. u. in Wein durch Angabe von Arbeitsvorschriften für ihre Best. in Citraten, Fruchtsäften u. Fruchtsaftzubereitungen. (Z. analyt. Chem. **99**. 81—96. 1934. Speyer, Öffentl. Unters.-Anstalt f. Nahrungs- u. Genußm.) Woeck.

Leslie Douglas Scott, *Schnellmethoden zur quantitativen Bestimmung des Gesamtprotein- und Nichtproteinstickstoffs in Frauen- und Kuhmilch.* Beschreibung eines Verf. unter Verwendung von $Zn(OH)_2$ (aus $ZnSO_4$ + NaOH) als Proteinfällungsmittel. Bei Wahl geeigneter Anteile u. Reihenfolge der Reagenzien ist direkte Prüfung nach Nessler unter Vermeidung zeitraubender Methoden wie Dest. oder Luftdurchleiten möglich. Das Ergebnis liefert das wahre Protein, nicht nur den Gesamt-N-Geh. (Biochemical J. **28**. 1193—97. 1934.) Groszfeld.

David D. Peebles, Eureka, Cal., V. St. A., *Nahrungsmittel.* Konz. milchsäurehaltige Fl., z. B. Molke, wird mit Melasse, vorteilhaft unter Zusatz einer Mischung von Invertzucker (Glucose), Mehl (Stärke) u. Dextrin (zweckmäßig durch Behandlung eines wss. Breies von Weizenmehl mit H_2SO_4 gewonnen), verrührt u. mit einem aus 1 Teil Melasse, 4 Teilen roher Molke sowie gepreßter Bäckerhefe bestehenden Gemisch versetzt. Die erhaltene M. wird alsdann 12—24 Stdn. bei ca. 30—35° belüftet u. schließlich durch Zerstäuben getrocknet. Gegebenenfalls wird die Milchsäure vor dem Trocknen mit Kalk neutralisiert. Da der im Trockenprod. enthaltene Milchzucker

hygroskop. ist, wandelt man ihn durch W.-Aufnahme in das Monohydrat um u. entfernt die überschüssige Feuchtigkeit. Man erhält so ein trocken bleibendes Prod. (**A. P. 1 976 246** vom 14/6. 1932, ausg. 9/10. 1934.) Bieberstein.

Chyosaku Wada, Japan, *Nährmittel.* Tier. Eiweißstoffe werden mit einer Mischung von Ä. u. PÄ. vom Fett u. den Lipoiden befreit, dann mit HCl der Hydrolyse unterworfen, mit ungelöschtem Kalk behandelt u. filtriert. Das Filtrat wird mit Weinsäure schwach angesäuert, durch Behandeln mit PÄ. geruchlos gemacht u. schließlich zum Sirup eingedickt. (**F. P. 771 095** vom 8/2. 1934, ausg. 29/9. 1934.) Bieberstein.

Frida Kielwein, Stuttgart-Bad Cannstatt, *Geruchloses Vitaminisieren von Backwaren* u. dgl. nach D. R. P. 564 401, dad. gek., daß nur die *Hefe* bestrahlt wird. — Die fein zerteilte Hefe wird in einem mit Reflektoren oder Spiegeln ausgerüsteten Bestrahlungsraum unter wiederholtem Umwenden $^1/_2$—2 Stdn. mit *ultravioletten Strahlen* indirekt bestrahlt. (**D. R. P. 608 277** Kl. 2c vom 21/7. 1932, ausg. 19/1. 1935. Zus. zu D. R. P. 564 401; C. 1933. I. 526.) Vielwerth.

Pomosin-Werke G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Herstellung von haltbaren Fruchtsäften und -sirupen*, dad. gek., daß 0,1—0,7% Pektin, bis 50% Zucker u. 0,3% Säure zugesetzt werden. Statt Zucker kann Stärkesirup, Glucose, Lävulose, Milchzucker, Sorbit u. dgl., verwendet werden. (**E. P. 415 868** vom 7/6. 1933, ausg. 27/9. 1934. D. Prior. 20/6. 1932.) Nitze.

Giuseppe Bezzera, Italien, *Herstellung eines Kaffeeextraktes.* Man läßt gemahlenen Röstkaffee auf einem in einem geschlossenen Behälter eingebauten Filter mit k. W. unter Druck aufquellen, leitet dann zwecks besserer Extraktion W.-Dampf auf den Kaffee, ohne jedoch das W. zum Sieden zu bringen, u. wiederholt die Behandlung mit W. u. Dampf so lange, bis der Kaffee genügend extrahiert ist. (**F. P. 773 269** vom 15/5. 1934, ausg. 15/11. 1934.) Bieberstein.

John F. Jelke Co., übert. von: **Jerome J. Lyons** und **Daniel A. Farrell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Schokoladenkrem.* Man mischt zunächst 1 Teil Schokoladensirup (ein Gemenge von Zucker, W., Schokolade u. Geschmacks- u. Geruchsstoffen) mit 4 Teilen Butter, fügt dann einen weiteren Teil Schokoladensirup u. einen Emulgator zu, vorzugsweise Monostearyl(-melissyl, -palmityl oder -oleyl)-glycerin-Na-sulfoacetat (Zus. z. B.: $C_{17}H_{35}COOCH_2CH(OH)CH_2OOC \cdot CH_2SO_3Na$), kühlt die M. 5—6 Stdn. bei ca. 0°, formt u. verpackt sie. Man gewinnt so einen haltbaren homogenen Krem. (**A. P. 1 957 789** vom 16/5. 1932, ausg. 8/5. 1934.) Bieberstein.

P. M. Jaroslawski, U. S. S. R., *Konservieren von für Nahrungsmittelzwecke ungeeigneten Eiern.* Eiweiß u. Eigelb werden getrennt oder zusammen mit Kochsalz, K-Chromat oder Terpentinöl behandelt, dann stehen gelassen u. nach Abtrennung der gebildeten Fl. mit Nitrobenzol versetzt. (**Russ. P. 35 128** vom 15/12. 1929, ausg. 31/3. 1934.) Richter.

Milchindustrie Akt.-Ges., Österreich, *Frischhalten von Milchprodukten.* Man schützt Milch, insbesondere saure Milch, sauren Rahm, Yoghurt o. dgl., vor Einw. der atmosphär. Luft dadurch, daß man sie mit einer Schicht, z. B. Fruchtsaft, Marmelade oder ähnlichen Prodd., auch Honig, überdeckt. (**F. P. 774 067** vom 2/6. 1934, ausg. 30/11. 1934. Oe. Prior. 10/6. 1933.) Bieberstein.

Erdmann Richard Kietz, Die Honig- und Lebkuchen-Fabrikation in Groß- und Kleinbetrieb. Nordhausen: Killinger 1934. (171 S.) gr. 8°. Hlw. M. 3.80.

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

A. van der Werth, *Die Fortschritte auf dem Gebiete der Gewinnung und Verarbeitung fetter Öle im Jahre 1934.* Übersicht der auf dem Gebiet der Gewinnung, Reinigung, Spaltung, Hydrierung, Umesterung, Stabilisierung, Aromatisierung usw. von fetten Ölen, sowie auf dem Gebiet der Fettsäuren, Wachse u. Kerzen erteilten Patente. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **32**. 57—61. Febr. 1935. Berlin.) Neu.

Raphael Fussteig, *Ranzidität in der Industrie der Öle und Fette.* Zusammenfassung neuerer Anschauungen. (Matières grasses-Pétrole Dérivés **26**. 10 184—85. 10 259—60.) Schönfeld.

Teikichi Yamada, *Entfernung der festen Bestandteile aus fetten Ölen und das Trocknungsvermögen der zurückbleibenden Öle.* I. *Über Sojabohnenöl.* Ein gut trocknendes Sojaöl wurde erhalten durch Entfernung der gesätt. Komponenten nach der Methode

der fraktionierten Extraktion, d. h. Extraktion bei tiefen Tempp. der höher ungesätt. Ölanteile mit geeigneten Solventien, wie Aceton oder Ä.-A.-Gemischen. Sojaöl wurde bei —20° mit dem gleichen Vol. Aceton stehen gelassen, der unl. Teil, der sich als obere butterartige Schicht abgeschieden hat, entfernt. Die untere Ölschicht wurde weiter in gleicher Weise fraktioniert. Es gelang so Fraktionen der JZZ. 152,0 bis zu 137,0 zu gewinnen. Das Trocknungsvermögen der Fraktionen höherer JZ. war wesentlich im Vergleich zum ursprünglichen Öl gesteigert. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **37**. 190 B—92 B. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

Teikichi Yamada, *Entfernung der festen Bestandteile aus fetten Ölen und trocknende Eigenschaften der zurückbleibenden Öle.* II. *Versuche mit Baumwollsaatöl.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Trennung wurde vorgenommen durch Abkühlen einer Lsg. von 100 g Baumwollsaatöl in 100 ccm Aceton auf —20°. Nach Abscheidung des Unl. wurde die darunter befindliche klare Lsg. abgezogen u. der ungel. Teil mit weiteren 100 ccm Aceton in gleicher Weise noch mehrmals behandelt. Es wurden so aus dem Öl (JZ. 119,3) Fraktionen der JZZ. 126,2 bis herunter zu 94 erhalten. Die Fraktion der JZ. 125,5 hatte trotz schwach erhöhter JZ. ein erheblich besseres Trocknungsvermögen als das unbehandelte Öl. Die Extrakte erhöhter JZ. enthielten etwas weniger Sterin als das Gesamtöl.

III. *Versuche mit Lein- und Perillaöl.* In ähnlicher Weise, durch Fraktionierung bei —30° aus Aceton wurden aus Leinöl (JZ. 183,5) u. Perillaöl (JZ. 190,3) Fraktionen, beginnend mit der Höchst-JZ. von 194,5 bzw. 205,8 erhalten. Auch hier hatte eine geringe Steigerung der JZ. eine merkliche Zunahme des Trocknungsvermögens zur Folge. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **37**. 350 B—55 B. 1934. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

Alph. Steger und **J. van Loon**, *Studien über die Polymerisation von fetten Ölen.* V. *Die Polymerisation des chinesischen Holzöls.* (IV. vgl. C. **1935**. I. 1634.) Zur Unters. der *Holzölpolymerisation* wurde a) das Öl bei 280° verkocht u. während der Erhitzung Proben genommen. b) Das Öl wurde bei 210, 250, 320 u. 340° zum Standöl verkocht; bei 340° gelang es nicht, das Öl ohne Gelatinierung zu polymerisieren. Deshalb wurde bei der gleichen Temp. Holzöl mit ein wenig Glycerin erhitzt. c) *β-Eläostearinsäureäthylester* wurde bei 280° verkocht. Bei der Verkochung des Holzöles ändert sich das Unverseifbare prakt. nicht, ebensowenig die SZ. Dank der großen Polymerisationsfähigkeit findet bei der schnell verlaufenden Holzölverkochung keine störende Zers. statt. — Verkochung bei 280°: Die D. der Prodd. nimmt mit der Erhitzungsdauer zu, bis Gelatinierung eintritt. Der n_D nimmt mit der Erhitzungsdauer ab. Die VZ. bleibt unverändert. Die JZ. nach WIJS stellt bei einer Einw.-Zeit von 2 Stdn. eine scheinbare, mit der Einwaage variierende JZ. dar. Die Fettsäuren aus den Erhitzungsprodd. waren sehr dickfl. Auch bei den Äthylestern der Gesamtsäuren fällt die Zunahme der D. u. Abnahme der Refraktion mit der Erhitzungszeit auf, wenn auch die Zu- u. Abnahmen bei den Äthylestern u. dem Holzöl nicht ganz parallel gehen. Die scheinbaren JZZ. nehmen bei den Estern wie beim Holzöl mit der Verkochungszeit ab. Die Refraktion der Ester nimmt parallel mit der Refraktion des verkochten Holzöles ab. Dies zeigt, daß bei Verkochung die Konjugation der Doppelbindungen wenigstens teilweise verschwindet. Bei Leinölverkochung findet eine etwa ebensogroße Zunahme der n_D statt, wie ihre Abnahme bei der Holzölstandölbereitung. Bei der Hochvakuumdest. der Äthylester der Gesamtsäuren aus den verkochten Holzölen erhält man größere Mengen einer bis 100° sd. Fraktion, bestehend aus den gesätt., nichtpolymerisierten, u. schwachpolymerisierten ungesätt. Estern, geringe Mengen einer Fraktion 100—150° u. als Rückstand die höchstpolymerisierten Verbb., welche nicht weiter polymerisierbar sind (weiteres Erhitzen auf dieselbe Temp. ändert die Kennzahlen nicht); dieser zeigt die höchste n_D. Die Ergebnisse der Esterdest. zeigen, daß die Gelatinierung nicht einer plötzlichen chem. Änderung im Öl zuzuschreiben ist; der Vorgang ist rein physikal. aufzufassen, wie beim Leinölstandöl (l. c.) geschildert. Die beim Holzölverkochen gebildeten hochpolymeren kolloiden Stoffe bleiben anfänglich im nichtpolymerisierten Teil gel., bis die Löslichkeitsgrenze erreicht wird. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53** ([4] 15). 860—68. 1934. Delft, Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

Henri Marcelet, *Capillaritätsindex einiger Pflanzenöle.* Es wurde nach der Methode von DUBRISAY (C. **1932**. I. 3158 u. früher) eine Anzahl von Ölen geprüft. Durch Messung des Vol. von 10 Tropfen W. $^1/_{600}$-n. Sodalsg., gebildet in einer 1%ig. Bzl.-Lsg. des Öles, bei einer Geschwindigkeit von 3 Tropfen/Min. Index: Jungfernolivenöl 61—65, raff. Olivenöl 27—33, Maisöl 15—19, Sojaöl 13, Sesamöl 58, Erdnußöl

24. Im Durchschnitt von 10 Proben ergab rohes Olivenöl die Zahl 66,9, raff. Olivenöl 31,4. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**. 2073—74. 1934.) SCHÖNFELD.

Welwart, *Die Begutachtung von Carnaubawachsrückständen.* (Vgl. C. **1935**. I. 1143). Nach Angabe des Vf. sind die Literaturangaben über Carnaubawachsrückstände ergänzungsbedürftig. Vf. gibt folgende Mittelwerte an: österr.: SZ. 21,6; EZ. 10,6; VZ. 32,2; F. 67—68°; deutsche: SZ. 21,5; EZ. 16,5; VZ. 38,0; F. 67—68°. (Seifen-Fachbl. **7**. 9—11. Febr. 1935. Wien.) NEU.

P. H. Faucett, *Fußbodenwachse in Pastenform.* Vf. macht Angaben über die an eine Fußbodenwachspaste zu stellenden wichtigsten Anforderungen. (Drugs Oils Paints **50**. 64—66. Febr. 1935. Los Angeles.) NEU.

J. Davidsohn, *Freies Alkali in Textilseifen.* Hinweis auf Übertreibung der Bedeutung des freien Alkalis in Seifen. (Rayon Melliand Text. Monthly **15**. 493. Okt. 1934.) SCHÖNFELD.

P. Rehbinder und **D. Roschdestwenskij**, *Physikalisch-chemische Betrachtungen über die Waschwirkung von Seifen und praktische Fragen der Seifenindustrie.* Nach Vff. beruht die Waschwrkg. der Seife auf der Oberflächenaktivität u. -stabilität. Die Waschwrkg. besteht: 1. in der Bldg. von Adsorptionsschichten orientierter Seifenmoleküle u. Micellen auf der Oberfläche des Schmutzes der zu reinigenden Oberfläche u. der Grenzfläche Lsg.-Luft; sie werden verursacht durch die Oberflächenaktivität u. bedingen die netzenden u. flotierenden Eigg.; 2. in der Umwandlung der Adsorptionsschichten in viscos-plast. Häutchen; hiermit sind die emulgierenden, peptisierenden u. schaumbildenden Eigg. verbunden. Auf Grund dieser Anschauung werden die Waschmittel eingeteilt in: 1. Oberflächenakt. vom Seifentyp, 2. feste Emulgatoren (Waschtone) u. 3. Lösungsm.-Waschmittel. Angabe physikal.-chem. Eigg. der Waschmittel der Gruppe 2; sie müssen hydrophil u. fein dispergiert sein ($\alpha \leqq 1\,\mu$). Ton in wss. Seifenlsg. erniedrigt deren Emulgiervermögen u. erhöht die Oberflächenspannung, dagegen wird das Emulgiervermögen erhöht, wenn die physikal.-chem. Anforderungen bei der Herst. berücksichtigt werden. Für Waschmittel vom Seifentyp ist für die Waschwrkg. ein optimaler kolloider Zustand grundlegend. Dieser ist von Einfluß der Seifenkonz., Temp., Altern, p_H, Zusatz von Elektrolyten u. Nichtelektrolyten abhängig. Aus den Ergebnissen der Messungen, die nach den von REHBINDER u. Mitarbeitern ausgearbeiteten Methoden zur Unters. wss. Seifenlsgg. erhalten wurden, schließen Vff.: Beim Ablösen von fettigem Gewebeschmutz ist die Emulgierung, bei anhaftendem, festem, nicht fettigem Schmutz die peptisierende u. flotierende Wrkg. das grundlegende Stadium der Waschwrkg. Diese Gesetzmäßigkeit ist von einer bestimmten Beschmutzung abhängig u. unterscheidet sich von der Emulgierung. Die Emulgierung von fettem Schmutz kann nicht als Maßstab für das Gesamtwaschvermögen dienen. Die verschiedenen Verff. der Waschverss. sind den physikal.-chem. Messungen nicht gleichwertig, da sie den die Waschwrkg. bedingenden einzelnen Faktoren nicht Rechnung tragen. (Seifensieder-Ztg. **62**. 215—17. 13/3. 1935. Moskau.) NEU.

Paul I. Smith, *Prüfung auf Salzgehalt in Toiletteseifen.* Der Salzgeh. in erstklassigen Toiletteseifen liegt zwischen 0,2 u. 1,94% u. beträgt durchschnittlich 0,4%. — Die Ursachen für zu hohen Salzgeh. u. die Prüfungsmethoden zur Ermittlung des Salzgeh. werden besprochen. (Amer. Perfumer essent. Oil Rev. **29**. 560—80. Jan. 1935.) ELLMER.

Bernhard H. Gilmore, *Bestimmung von Calciumseifen auf Textilfasern.* Um eine geeignete Methode zur Best. der auf Textilien verbliebenen Ca-Seifenmengen ausarbeiten zu können, wurde zunächst das mit *Ca-Oleat* getränkte Gewebe mit dest. W. ausgewaschen u. hierauf mit absol. A., Bzl. u. CCl_4 extrahiert u. Ca-Geh. von Extrakt u. extrahiertem Gewebe bestimmt. In mg wurden mit A. 5,96, mit Bzl. 8,9, mit CCl_4 9,08 Ca gel. Die 3 Lösungsmm. ergaben übereinstimmende Werte in bezug auf Gesamt-Ca u. Gesamtfettsäuren. Bei der Extraktion von je 1 g *Ca-Stearat* nahmen auf: Bzl. 47 mg, absol. A. 88,2 mg, Bzl.-A. (9 : 1) 225 mg, Isopropylalkohol 110 mg, Isopropyläther 56,6 mg. Das Verhältnis Fettsäure : Ca betrug im A.-Extrakt 17,0, bei den anderen Solvenzien 14—14,7. Zur Best. des Ca u. der Fettsäuren in Textilstoffen wurden Extraktionsverss. mit A., Bzl. u. Bzl.-A. vorgenommen. Aus 5-g-Mustern nahmen auf: A. 121,2 mg (99 mg Fettsäure, 5,3 mg Ca), Bzl. 105 mg (91,8 mg Fettsäuren, 5,3 mg Ca), Bzl.-A. 155 mg (137 mg Fettsäuren, 8,4 mg Ca). Für das Gesamt-Ca wurden mit allen 3 Solvenzien 11,35—11,7 mg gefunden, für die Gesamtfettsäuren 131,6—142,4 mg. Für die Extraktion ist demnach Bzl.-A. das geeignetste Mittel. (Amer. Dyestuff Reporter **23**. 642—45. 652. 19/11. 1934.) SCHÖNFELD.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Waldemar Kling** und **Clemens Bauschinger**, Frankfurt a. M.-Griesheim), *Bleichen von fettsauren Natronsalzen mit Hypochlorit* oder HOCl in alkal. Lsg., dad. gek., daß — 1. während der Einw. des Bleichmittels Alkalihydroxyde, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Alkalisalzen, in solchen Mengen zugesetzt werden, daß ein Unterschreiten der Konz. des ursprünglich vorhandenen freien Alkalis vermieden wird, — 2. der Seifenleim bei der üblichen, gegebenenfalls unter Druck vorzunehmenden Nachbehandlung auf eine Hydroxylionenkonz. eingestellt wird, daß der p_H-Wert kleiner als 13 ist, — 3. das gebleichte Gut, gegebenenfalls in fein verteilter Form, einer intensiven Behandlung mit Gasen oder Dämpfen bei höherer Temp. ausgesetzt wird. — Verf. nach 3 erfolgt durch Blasen mit Luft zwecks nachträglicher Geruchsverbesserung. — Vgl. auch D. R. P. 598 780; C. **1934**. II. 1866. (**D. R. P. 597 079** Kl. 23 e vom 9/4. 1932, ausg. 16/5. 1934.) Altpeter.

Wilson & Co., übert. von: **Stanley Goranflo**, Philadelphia, Pa., V. St. A. *Destillation und Reinigung höherer Fettsäuren.* Das Verf. eignet sich besonders zur Dest. von *Öl-*, *Stearin-* u. *Palmitinsäure* u. wird so ausgeführt, daß auf 38—65° vorgewärmte Säure mittels Wärmeaustauschers auf 120—205°, vorzugsweise auf 175° gebracht wird, wobei die Temp.-Erhöhung pro Min. etwa 8° beträgt. Sodann wird das Prod. durch überhitzten Dampf auf 250—260° erhitzt, Steigerung 3—55° je Min., u. schließlich im Vakuum bei 528 mm Hg dest. Vorr. im Original. (**A. P. 1 951 241** vom 12/12. 1932, ausg. 13/3. 1934.) Schindler.

Procter & Gamble Co., Ivorydale, O., V. St. A., *Herstellung von Fettsäureestern.* Vgl. F. P. 757 763; C. **1934**. I. 2848. Nachzutragen ist, daß ohne besondere Maßnahmen zur Entfernung des W., dafür aber bei Tempp. von 140—205° gearbeitet wird. (**E. P. 421 063** vom 13/6. 1933, ausg. 10/1. 1935. A. Prior. 22/8. 1932.) Donat.

Imperial Chemical Industries, Ltd., übert. von: **Hugh Mills Bunbury** und **Alfred William Baldwin**, Blackley, Manchester, England, *Herstellung von Alkalisalzen des Elaidinschwefelsäureesters.* 15 (Teile) *Elaidinalkohol*, 18 fein gemahlenes $Na_2S_2O_7$ u. 7,5 trockenes Pyridin werden 15—20 Minuten bei 90—95° verrührt. Das Rk.-Prod. löst sich in W. von 40—50° klar auf. Es wird mit verd. NaOH neutralisiert u. das Na-Salz des H_2SO_4-Esters ausgesalzen. Das Na-Salz dient als *Waschmittel.* An Stelle von Pyridin + SO_3 können auch andere Additionsprodd. von starken Basen, wie Dimethylanilin, Chinolin, Äthyl-o-toluidin u. SO_3 benutzt werden. (**A. P. 1 981 901** vom 2/6. 1933, ausg. 27/11. 1934. E. Prior. 6/6. 1932.) M. F. Müller.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf-Holthausen, Deutschland, *Stabilisieren von aktiven Sauerstoff entwickelnden Bleich-, Desinfektions- und Reinigungsmitteln.* Die nach Schwz. P. 167 799; C. **1934**. II. 4541 hergestellten Alkalisilicate werden, gegebenenfalls in Ggw. von Emulgatoren oder Netzmitteln, mit Alkalisuperoxyden, Wasserstoffsuperoxyden, Perboraten, Percarbonaten, Persulfaten, Perphosphaten oder Persilicaten oder auch Alkali- bzw. Erdalkalihypochloriten oder Chloramiden in fester Form oder in Lsgg. vermischt. Für Wasch- u. Reinigungszwecke werden noch Soda, Phosphate oder Seifen zugesetzt. (**Schwz. P. 172 044** vom 26/5. 1933, ausg. 17/12. 1934. D. Prior. 5/7. 1932.) Holzamer.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Deutschland, *Reinigungsmittel für gestrichene und lackierte Gegenstände*, enthaltend kalkbeständige organ. Verbb., die im Molekül mindestens einen lipophilen, aliphat. oder hydroaromat. Alkylrest höheren Mol.-Gew. u. mindestens eine endständige oder nahezu endständige, wasserlöslich machende Gruppe enthalten, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen bekannten Reinigungsmitteln, z. B. Alkalisalzen. — Genannt werden Sulfonsäuren, Schwefelsäureester, Thioschwefelsäureester, Aminosulfonsäure, Phosphorsäureester, Carbonylsäure bzw. Verbb., die quaternäre Ammonium-, neutralisierte Aminogruppen enthalten, u. solche, die mehrfach Oxy- oder Äthergruppen aufweisen, ferner Verbb., die im Mol. mindestens den Rest eines Fettsäurealkohols oder eines hydroaromat. Alkohols oder mindestens eine wasserlöslich machende Gruppe enthalten. In Betracht kommen auch Verbb., die im Mol. mindestens den Rest einer verseifbaren Carboxylgruppe u. mindestens eine wasserlöslich machende Gruppe enthalten. — Z. B. reinigt man verschmutzte Eisenbahnwagen mit einer 10%ig. Lsg. der Mischung aus den Na-Salzen der Sulfonsäureester höhermolekularer Fettsäurealkohole; der Lsg. können auch 30% Na_2SiO_3 zugesetzt werden. (**F. P. 775 162** vom 29/6. 1934, ausg. 21/12. 1934.) Schreiber.

Pierre Weber, Frankreich, *Reinigungsmittel für Wände, Decken, Tapeten, Leimanstriche*, bestehend aus 455 (g) Getreidemehl, 40 $CuSO_4$, 5 Alaun in $^1/_2$ l kochendem W. (F. P. **774 876** vom 21/6. 1934, ausg. 15/12. 1934.) SCHREIBER.

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

R. Kling, *Der katalytische Zerfall von Chlorlaugen in Anwesenheit von Kupfer und Kupferoxyd.* Besprechung der *katalyt. Zers. von Hypochloritlaugen* unter dem Einfluß von Metallen (HIGGINS, WEYRICH u. KAUFFMANN (C. **1928**. II. 951). Vf. konnte durch Verss. mit Cu u. CuO bestätigen, daß die spezif. Katalytwrkg. dem CuO zukommt u. daß der Zerfall in alkal. Lsg. langsam, in neutraler Lsg. schneller u. am schnellsten u. stärksten in saurer Lsg. ist. (Z. ges. Textilind. **38**. 139—40. 6/3. 1935.) FRIEDEMANN.

Ilse Tiggemann, *Über die Durchlässigkeit von Sommerstoffen für ultraviolette Strahlen mit besonderer Berücksichtigung ihrer keimtötenden Wirkung.* Literaturzusammenstellung über UV-Strahlung. Verss. zeigen, daß viele Sommerstoffe große Durchlässigkeit für UV-Strahlung haben, durch sie kann hohe Keimabtötung an beschmutzten Unterstoffen u. Wäschestücken erfolgen, die durch Eiter- oder Schleimbeimischung herabgesetzt werden kann. Bei gleicher Webart ist Kunstseide durchlässiger für UV-Strahlung als reine Seide. (Arch. Hyg. Bakteriol. **113**. 354—63. März 1935. Münster i. W.) SÜVERN.

A. J. Hall, *Nichtschrumpfende Baumwoll- und Wollwaren. Nichteinlaufen* wird hauptsächtlich verlangt von gewebten, baumwollenen Hemdenstoffen u. von gewirkten Kunstseiden- u. Wollwäschestoffen. Bei den Baumwollstoffen ist vor allem die Nichtschrumpfung in der Kettrichtung wichtig. Man kann entweder alle Veredelungsprozesse so vornehmen, daß die Ware sich frei zusammenziehen kann u. später bei der Wäsche nicht weiter eingeht, oder man gleicht maschinell die Streckung bei der Veredelung durch geregelte Kontraktion aus. *Kunstseidenstrickwaren* sind oft übermäßig gestreckt und gehen daher in der Wäsche stark ein. Wollwaren werden ganz überwiegend mit Chlor unschrumpfbar gemacht. Neuerdings wird gemäß E. Pat. 419 917 das bisher übliche angesäuerte Na-Hypochlorit durch Chlorgas ersetzt. (Text. Recorder **52**. Nr. 623. 45—47. 15/2. 1935.) FRIEDEMANN.

W. Fehre und **M. Audoynaud**, *Verfahren für die Bäuche und Bleiche loser Baumwolle mit Wasserstoffsuperoxyd zwecks Erhalt hydrophiler Baumwolle ohne Abkochen unter Druck.* Im Gegensatz zu den alten Verff., bei denen die Baumwolle unter Druck gebäucht u. mit Hypochloriten gebleicht wurde, wird hier unter Atmosphärendruck in schwach alkal. Lsg. in Ggw. eines wirksamen Netzmittels gekocht u. in zwei bis drei Arbeitsgängen nach dem Gegenstromprinzip fertig gebleicht. Das Verf. liefert sehr gleichmäßige Resultate. (Arh. Hemiju Farmaciju **8**. 179—84. 1934. [Orig.: jugoslaw.; Ausz.: frz.]) FRIEDEMANN.

—, *Behandlung von Wollabfällen. Die Vermeidung von Feuersgefahr. Wollabfälle* werden fast immer im Fett gefärbt, wobei der Fettgeh. bis zu 20% gehen kann. Man färbt meist mit nachchromierten Beizenfarbstoffen oder echten sauren Farbstoffen. Die Brände treten fast immer nach dem Färben u. Trocknen des Materials ein u. haben ihren Grund in der Oxydation ungesätt. Fettsäuren. Trockentempp. von 160—200° F sind zu hoch; man sollte möglichst bei 120° F trocknen, das Material nicht übertrocknen, in möglichst dünner Schicht auf dem Trockensieb ausbreiten, gut auskühlen lassen u. nicht zu fest packen. (Wool Rec. Text. Wld. **47**. 639—43. 14/3. 1935.) FRIEDEMANN.

Maurice Déribéré, *Die Struktur des Keratins.* (Vgl. auch C. **1935**. I. 980.) Allgemeines über die Kettenstruktur des *Keratins* u. ihre Aufklärung durch Röntgendiagramme auf Grund der Fachliteratur. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **12**. 905—10. Dez. 1934.) FRIEDEMANN.

Ernest A. Rudge, *Untersuchung über den Mechanismus der Holzverrottung.* Zusammenfassung der C. **1935**. I. 2465 u. früher ref. Arbeiten des Vf. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **53**. Trans. 282—88. 7/9. 1934.) FRIEDEMANN.

Selman A. Waksman, *„Infiltration" gegen biologische Theorie der Holzzersetzung.* Vf. tritt den Theorien von E. A. RUDGE, der der Einwanderung von Salzen ins Holz eine überragende Rolle zuschreibt (vgl. C. **1935**. I. 2465) scharf entgegen u. vertritt, gestützt auf entgegenstehende Literaturstellen (z. B. WAKSMAN, C. **1932**. I. 2057 u.

3308) die biolog. Theorie der Holzzers. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**. 132 bis 133. 8/2. 1935.) FRIEDEMANN.

Walter Brell, *Vergleichende Betrachtungen des Dünnheißschleifens mit Dickheißschleifen.* Techn. Betrachtungen über die Vorteile des *Dünnheißschleifens.* (Wbl. Papierfabrikat. **66**. 121—23. 16/2. 1935.) FRIEDEMANN.

A. J. Brax und **E. von Pfaler**, *Die Veränderung des technischen Wertes der aus Altpapier regenerierten Holzfaser.* Es wurde gefunden, daß man aus holzmassereichem Zeitungspapier mit 2% NaOH, 60% Kalkschlamm u. 10% Tallseife ziemlich weißes Papier herstellen kann. Das so regenerierte Papier hat bedeutend kleinere Festigkeitswerte als neues Papier derselben Zus. (Pappers-Trävarutidskr. Finland **1933**. 562—69. Helsinki, Techn. Hochsch.) ROUTALA.

Bürgel, *Herstellung, Eigenschaften und Bearbeitung von Hartpapieren.* (Zellstoff u. Papier **15**. 59—61. 102—03. März 1935. — C. **1935**. I. 824.) FRIEDEMANN.

Georges Dupont und **Jean de Fayard**, *Verfahren für eine gekoppelte Fabrikation von Holzzellstoff und Strohzellstoff.* Forts. der C. **1934**. II. 1228 beschriebenen Arbeiten der Vff. Das im F. P. 765 513 (C. **1934**. II. 2320) beschriebene Verf. benutzt die Schwarzlaugen aus der Fabrikation des Holzzellstoffes nach dem Natron- oder Sulfatverf., um das Stroh oder Gras damit auszuschließen. (Le Papier **38**. 131—36. Monit. Papéterie belge **15**. 173—74. März 1935.) FRIEDEMANN.

E. Hägglund, *Über die Veränderung der Faserstruktur bei gewissen Arten von Sulfit- und Sulfatkochungen.* Beschreibung von Kochverss. mit üblichen Kochlaugen in einem rotierbaren Kocher unter verschiedenen Bedingungen, besonders in bezug auf Kocherfüllung. Bei Sulfitkochungen ergab sich, auch bei Erhitzung von bereits defibriertem techn. Sulfitzellstoff, daß durch die Rotation eine Defibrierung viel leichter eintreten kann, wodurch die freigelegten Fasern durch einen innigeren Kontakt mit der Kochlauge eine Veränderung erleiden, die auf die Festigkeit katastrophal einwirkt. Bei den Sulfatkochungen wurden ähnliche Resultate erhalten. Aus den Verss., deren Ergebnisse in vielen Tabellen u. Mikrophotographien veranschaulicht werden, geht hervor, daß eine Defibrierung des Stoffes während der Kochung zu vermeiden ist. (Svensk Pappers-Tidn. **38**. 145—58. 15/3. 1935. Stockholm.) E. MAYER.

S. Replat, *Bestimmung des Wertes der Mercerisationshilfsmittel.* (*Methoden und Apparate.*) Allgemeines über die *Mercerisation roher Baumwolle* u. den Einfluß von Temp. u. Laugenkonzentration; nach Vf. ist eine Stärke von 30° Bé das Optimum. Die Mercerisation roher Baumwolle erfordert unbedingt die Ggw. von Netzmitteln, die wenigstens einige Tage beständig gegen Lauge sein müssen. Die Stabilitätsprüfung muß Laugen von 23 u. von 36° Bé als Grenzwerte erfassen, Netzmittelkonzz. von 10 u. 30 g/l, Zeiten von mindestens 10 Tagen u. Tempp. von 0—25°. Unter diesen Bedingungen dürfen keine Trübungen, Ndd. u. Ölabscheidungen erfolgen. Die Mercerisationswrkg. wird beurteilt nach der Schrumpfung in den ersten 15 Sek., der Zeit, in der die maximale Schrumpfung erreicht wird u. der Konstanz der Schrumpfung während 10 Tagen. Zur Feststellung dieser Daten dient der verbesserte App. nach LANDOLT, bei dem die Schrumpfung eines rohen Baumwollfadens in einer graduierten Bürette gemessen wird oder der SCHOPPERsche App., bei dem sich die Zusammenziehung des Prüffadens auf ein Hebelwerk u. eine Zeigervorr. überträgt. Nach einer Notiz der Redaktion sollen folgende Mittel bewährt sein: *Mercirane NV* (KUHLMANN), *Dyonil NC extra* (S. A. P. I. C.), *Leophen B* (I. G.) u. *Mercerol C* u. *BP* (SANDOZ). (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt **13**. 81—87. Febr. 1935.) FRIEDE.

Voitto Virtala, *Die zur Messung der Feuersicherheit von imprägniertem Holz benutzten Apparate.* Die zur Best. der Verbrennungsabnahme u. Entzündungstemp. der nach der Methode ROUTALA-VIRTALA imprägnierten Dachholzspäne benutzten Apparate werden beschrieben u. mit entsprechenden deutschen, amerikan. u. schwed. Apparaten verglichen. (Suomen Kemistilehti [Acta chem. fenn.] **8** A. 1—4. 13—17. 1935. Helsinki, Techn. Hochsch., Holzchem. Inst. [Orig.: finn.]) ROUTALA.

I.-I. Kovalevski, *Eine neue physiko-chemische Methode zur Bestimmung des Leimungsgrades.* Histor. Übersicht über die vorhandenen Methoden auf Grund der Fachliteratur. Für Schreibpapiere zieht Vf. die deutsche Standardmethode mit Tintenlinien nach HERZBERG vor, wenn sie auch erheblich von der Beschaffenheit der Tinte abhängt. Die anderen Methoden sind nach dem Buch *Paper Testing Methods*, 1928, der „Tappi" nicht genügend zuverlässig. Vf. gibt nach umfangreichen theoret. Darlegungen über die Gesetze der Capillarität u. der Benetzung eine neue Methode an,

die auf der „*selektiven Benetzung*" u. dem Berührungswinkel bei dieser Benetzung beruht. Vf. bringt einen 5 mm breiten, 35—40 mm langen Papierstreifen, der unter leichter Spannung in einen Halter eingespannt ist, in eine Cuvette mit dest. W. von 18—20°; dann wird mit einer gebogenen Pipette ein Tröpfchen einer nicht polaren Fl., am besten Bzl. oder reinstes Petroleum, unter das Papier gebracht, wobei der Tropfen bei ungeleimten Papieren fast gar nicht, bei gut geleimten sehr fest haftet. Der Tropfen wird entweder opt. vergrößert u. projiziert oder direkt mit einer Spiegelvorrichtung betrachtet und der Berührungswinkel an der Grenze Papier-KW-stoff-W. ausgemessen. Je besser die Leimung, um so größer der Winkel; die Werte gehen dabei von 16° 20′ bei Filterpapier, bis zu 109° 10′ bei bestem Schreibpapier. Vorteile der vom Vf. an zahlreichen Papieren geprüften Methode sind ihre sichere theoret. Begründung, ihre Genauigkeit u. ihre Anwendbarkeit auf Stoffe aller Art. Im Original Tabellen u. zahlreiche Mikrobilder. (Le Papier **38**. 139—58. 15/2. 1935.) FRIEDEMANN.

A. Zart, *Festigkeit und Dehnbarkeit der Kunstseide und die Bedeutung ihrer Untersuchung für die Verarbeitung.* Die Prüfvorschriften des Reichsausschusses für Lieferbedingungen über die Reißfestigkeit werden krit. besprochen u. als abänderungsbedürftig bezeichnet. Wichtig ist, die Dehnungslinie des zu verarbeitenden Fadens zu kennen u. danach die Belastung bei der Verarbeitung zu regeln, u. weiter ein Mittel, verborgene Verdehnungen zu erkennen. (Mh. Seide Kunstseide **40**. 15—17. 61—63. Febr. 1935.) SÜ.

British Celanese Ltd., London, **Henry Charles Olpin** und **George Holland Ellis**, Spondon, England, *Entbasten von Seide*, insbesondere von Mischgarnen oder -textilien mit *Celluloseacetatseide*, gek. durch eine Vorbehandlung der Textilstoffe in einem Bade (10 l auf 1 kg Material) von 0,5—1%ig. Na_2CO_3 bzw. NaOH u. etwa dergleichen Menge eines Netzmittels wie Na-Salz der Isopropylnaphthalinsulfonsäure bei Raumtemp. u. anschließende Entbastung in einem 80° w. Seifenbad. Die Seife kann gegebenenfalls dem ersten Bad nach dessen Benutzung zugegeben werden. (**E. P. 415 027** vom 11/1. 1933, ausg. 13/9. 1934.) SALZMANN.

Henry A. Gardner, Washington, D. C., V. St. A., *Überzugs- und Imprägniermittel* für Papier, regenerierte Cellulose, Mörtel, Zement, Gewebe, Holz, Linoleum, zur Herst. von Formkörpern, zur Behandlung von Fußböden, bestehend aus einem Arylsulfonamidaldehydharz, gel. in wss. alkal. Lsg., deren Alkalität nicht geringer als eine entsprechende 3%ig. NaOH-Lsg. ist. — Als Zusatzstoffe finden Verwendung: Holzmehl, Papierpülpe, Faserstoffe, ZnO, TiO_2, ZnS, Lithopone, Bleiweiß, Schellack, Casein, Leim, Latex, organ. Lösungsm., z. B. Ä. — Vorteilhaft werden 6% NaOH auf das W.-Gewicht bezogen verwendet. (**A. P. 1 984 368** vom 15/12. 1931, ausg. 18/12. 1934.) SCHREIBER.

Yvonne Aimée Raymonde Leroy, Frankreich, *Verfahren zum Undurchlässig- und Feuerfestmachen von Papier, Karton, Gewebe u. dgl.* Die Papierbahn z. B. wird zuerst durch eine wss. Lsg. eines fettsauren Alkalisalzes (Seife) gezogen u. die überschüssige Lsg. abgepreßt. Dann läuft die Bahn durch eine wss. $ZnSO_4$-Lsg. Dabei bildet sich auf der Papierbahn Zn-Seife, z. B. Zn-Stearat. Nach dem Abpressen kommt die Bahn in eine wss. Lsg., die 1% Na-Borat, 5% Na-Phosphat, 2% NH_4-Phosphat, 1,5% Na-Wolframat u. 0,5% $POCl_2$ enthält. Um den kolloiden Nd. auf der Bahn unl. zu machen, wird diese durch eine Formaldehydlsg. gezogen. In der Patentschrift sind noch einige abgeänderte Ausführungsformen vorgesehen. (**F. P. 769 229** vom 16/5. 1933, ausg. 22/8. 1934.) M. F. MÜLLER.

Günther Schwelder und **Hans Schweitzer**, Deutschland, *Feuerschützendes Überzugs- und Imprägniermittel*, enthaltend mit SO_2 angereicherte organ. Stoffe, wie Sulfitablauge, Tannin, gegebenenfalls Borax, Na-NH_4-Phosphat, Öle, Lacke, Sulfofirnisse, Latex, Metallseifen, Casein, Stärke u. Pigmente. — Sulfitablauge wird mit 5—10% $NaHSO_3$ 1½ Tag bei 50° unter einem Druck von 3 atü behandelt; das erhaltene Erzeugnis dient vornehmlich zum *Schutze von Holz.* (**F. P. 774 664** vom 20/3. 1934, ausg. 11/12. 1934. D. Prior. 20/3. 1933.) SCHREIBER.

Mead Corp., Dayton, übert. von: **William Edison Bair jr.**, Chillicothe, O., V. St. A., *Herstellung von Papier*, das einen hohen Geh. an Füllmitteln besitzt u. frei von Zweiseitigkeit ist. Der füllstoffhaltige Stoffbrei wird auf dem Sieb zu einer Papierbahn geformt, worauf ein Teil des W. abgezogen wird; anschließend wird neuer Stoffbrei auf die Drahtseite aufgebracht. — Zeichnung. (**Can. P. 330 761** vom 7/3. 1932, ausg. 7/3. 1933.) M. F. MÜLLER.

Pacific Lumber Co., übert. von: **Francis L. Carson**, San Francisco, Calif., V. St. A., *Herstellung von Papier und Pappe* aus Fasermaterial, Holzschliff, insbesondere aus geschliffener Rotholzrinde, u. a. Z. B. wird eine kolloidale Lsg. von 2,75 (Pfund) Stärke in 97,25 W. mit 5 Rotholzrindenfaser verrührt u. zu Papier oder Pappe verarbeitet. — 48 (Pfund) Gilsonit werden in 100 Bzl. gel., worauf 10 CCl_4 zugesetzt werden. Zu der Lsg. werden 15 geschliffene Rotholzrinde von etwa $^1/_2$ Zoll Faserlänge gegeben. Das Prod. liefert eine wasserdichte Pappe. In gleicher Weise kann auch Mineralfaserstoff, z. B. *Asbestfaser*, verwendet werden. (**A. P. 1979864** vom 7/1. 1931, ausg. 6/11. 1934.) M. F. Müller.

Brown Co., übert. von: **George Alvin Richter** und **Milton Oscar Schur**, Berlin, N. H., V. St. A., *Herstellung von mehrschichtigem Papier* durch Vereinigen von wenigstens drei Papierbahnen, von denen die äußeren Bahnen in ihren Poren regenerierte Cellulose enthalten, während die anderen Schichten frei von regenerierter Cellulose sind. (**Can. P. 327233** vom 15/10. 1931, ausg. 1/11. 1932.) M. F. Müller.

Raybestos Co., V. St. A., *Herstellung von Asbestpapier*. 2500 kg Asbestfaser XX u. 500 kg Asbestfaser C werden in einem Holländer zu einer gleichmäßigen Paste gemahlen. Dazu wird ein Leim aus 25 kg Stärke, 500 kg W. u. 21 kg NaOH (14° Bé) gegeben. Die Leimlsg. soll ein p_H = 8—10 besitzen. Die gleichmäßig gemahlene M. wird in üblicher Weise zu einer Papierbahn verarbeitet. (**F. P. 772623** vom 30/4. 1934, ausg. 2/11. 1934.) M. F. Müller.

Canadian International Paper Co., Montreal, Quebec, übert. von: **Ernst Hochberger**, Hawkesbury, Ontario, Canada, *Herstellung von Sulfitzellstoff*. Der cellulosehaltige Ausgangsstoff wird zunächst mit einer Sulfitlauge u. anschließend nach dem Ablassen der Lauge mit W. gekocht, wobei die Fasern freigelegt werden. Vgl. A. P. 1971564; C. **1935**. I. 649. (**Can. P. 330701** vom 19/8. 1932, ausg. 7/3. 1933.) M. F. Müller.

Henry Dreyfus, London, *Herstellung von künstlichen Gebilden aus Cellulosederivaten*, insbesondere von Fäden u. dgl. nach dem Trockenspinnverf. Das Lösungsm. wird in der Spinnzelle nur soweit verdampft (durch Verkürzen der Fällstrecke oder Verringerung der Verdampfungsgeschwindigkeit), daß noch 20—50% in den Fasern zurückbleiben. Nach Verlassen der Spinnzelle laufen die Fäden über mehrere Walzen, die in Bäder des gleichen Lösungsm. tauchen, wie es zur Bereitung der Spinnlsg. verwendet wurde u. werden bis zu 500% gestreckt. — Eine hochviscose 25%ig. Celluloseacetatlsg. in *Dioxan* wird bei unter 100° mit einer Geschwindigkeit gesponnen, daß die Fäden beim Austreten noch 25—35% *Dioxan* enthalten u. stufenweise durch Walzen gestreckt, die in 40% wss. *Dioxan* tauchen; aufgespult wird gegebenenfalls in einer Zentrifuge, um die Seide gleichzeitig zu zwirnen. (**F. P. 769879** vom 9/3. 1934, ausg. 3/9. 1934. E. Prior. 29/3. 1933. **E. P. 417327** vom 29/3. 1933, ausg. 1/11. 1934.) Salzmann.

Ges. für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Herstellung von Cellulosederivaten* von erhöhter Alkalibeständigkeit u. verbesserter Anfärbbarkeit, gek. durch Kondensation teilweise veresterter oder verätherter Celluloseverbb., z. B. Acetylcellulose (41,5% CH_3COOH-Geh.) mit gleichen Teilen *Cyanurchlorid* u. *Dimethylanilin* bei 40° während 1 Stde. Nach dem Ausfällen mit A. erhält man ein Prod. von einem Geh. an CH_3COOH von 37,5%, N von 1,1% u. Cl von 0,8%. (**F. P. 43405** vom 22/2. 1933, ausg. 6/6. 1934. Schwz. Prior. 4/3. 1932. **Zus. zu F. P. 687301; C. 1930. II. 2979.**) Salzmann.

Henry Dreyfus, London, *Künstliche Seide und Bänder von hoher Festigkeit und Affinität zu Baumwollfarbstoffen* aus organ. Celluloseestern erhält man durch Behandlung der bis zu 500% gestreckten Fäden in einem 40—80° w. Bade, das neben 5—20% Alkali- bzw. alkal. Salzen 10—40% eines Quellmittels, z. B. *Dioxan, Dimethyldioxan, Glykoldimethyläther, Dimethoxymethylen, Acetylacetal* oder auch Aceton, Cyclohexanol u. dgl. enthält. Einwirkungsdauer u. Temp. des Bades können nach Belieben verändert werden. Das Quellmittel kann auch getrennt vor der Verseifung Anwendung finden. Letztere wird bis zu einer Gewichtsverminderung von 5—20% durchgeführt. (**E. P. 415412** vom 20/2. 1933, ausg. 20/9. 1934.) Salzmann.

Camille Dreyfus, New York, N. Y., übert. von: **Herbert Platt**, Cumberland, Md., V. St. A., *Mattieren von Textilmaterial aus Cellulosederivaten*. Dasselbe wird mit wss. Dispersionen von *Pigmenten*, wie *Kieselgur*, in Ggw. von *Quellmitteln* behandelt. (**Can. P. 335830** vom 15/9. 1930, ausg. 19/9. 1933.) R. Herbst.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Edm. Leclerc, *Untersuchungen über die Verunreinigung der Atmosphäre durch die Haushaltsfeuerungen.* In den Feuerungsabgasen von Dauerbrandöfen kommt CO bei n. Führung prakt. nicht vor. Der S der Kohle geht zu ca. 90% in die Abgase; zur Verbesserung der Stadtluft erscheint es zweckmäßig, den Kohlen S-bindende Mittel zuzusetzen. Der Staub besteht großenteils aus mehr oder weniger verkokter Kohle u. Asche, Ruß ist selten. Koks bindet SO_2 adsorptiv ziemlich lebhaft, erheblich weniger tun dies Kohle u. Asche. In Küchenherden ist die Verbrennung weniger vollständig, was sich aus dem geringen CO_2-Geh. der Abgase ($< 4\%$) u. einem schwachen CO-Geh. (einige Zehntel %) ergibt; auch hier ist der Rauch aus Kohle-, Koks- u. Ascheteilchen zusammengesetzt. (Rev. univ. Mines, Métallurgie, Trav. publ. [8] **11** (78). 33—40. 61—68. 1/2. 1935. Lüttich, Univ.) R. K. MÜLLER.

—, *Automatisierung bei der industriellen Beheizung und ihre besonderen Anwendungen in den chemischen Industrien.* Ausführliche Beschreibung verschiedener automat. Gaserzeuger. Zentralgeneratoranlagen. (Rev. Produits chim. Actual. sci. réun. **37**. 513—18. 577—85. 615—19. 1934.) SCHUSTER.

Frant. Pachlopnik, *Kleiner Gasentwicklungsapparat für Laboratorien.* An Stelle des sonst mit Heißluftmotor angetriebenen Benzin-Gasapp. wird eine neue Type empfohlen, die aus Sicherheitsgründen mit einem außerhalb des Bereiches der Benzindämpfe liegenden Elektromotor arbeitet. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. **59** (15). 182—83. 18/1. 1935.) TAEGENER.

S. Pexton, *Methode zur Schätzung der Gaserzeugungsergebnisse.* Einführung eines KW-stoffanreicherungswertes (Prod. der inertfreien Gasausbeute u. des Heizwertüberschusses über einen angenommenen Grundwert) für die Entgasung von Kohlen. Dieser Wert ist ein Maß für die Crackbedingungen in den Retorten oder Carburierapp. Beziehungen der neuen Kenngröße zu den verschiedenen Betriebsergebnissen. (Gas J. **209** (87). 371—78. 12/3. 1935.) SCHUSTER.

Otto Krebs, *Betrachtung über die Kiefernholzdestillation.* Zweck u. Ergebnisse der Entgasung. (Holztechn. **14**. 333—36. 5/11. 1934.) SCHUSTER.

Hermann Schulz, *Gewinnung chemischer Rohstoffe aus Holzteer.* Übersicht der im Holzteer enthaltenen Phenolabkömmlinge, ihre Herst. u. techn. Verwendungsmöglichkeiten. (Chemiker-Ztg. **59**. 113—14. Febr. 1935. Mainz.) SCHUSTER.

Bruno Kurre, *Ölschiefergewinnung in den Alpen.* (Vgl. C. **1935**. I. 2113.) (Petroleum **31**. Nr. 7. 4—6. 13/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

W. N. Lacey und **B. H. Sage**, *Neue interessante Eigenschaften des Propans erweitern das Anwendungsgebiet.* Vff. untersuchen die Druck-Vol.-Temp.-Beziehungen des Propans u. geben die Befunde an Hand von Diagrammen wieder. (Oil Gas J. **33**. Nr. 39. 49—52. 14/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

A. Newton, *Absorption.* Vf. bespricht eingehend die Gewinnung von Benzin aus Naturgas durch Absorption mit Hilfe von akt. Kohle u. Waschöl. Prakt. Vers.-Ergebnisse werden wiedergegeben u. Arbeitsbedingungen mitgeteilt, um Benzine mit geringen Mengen solcher Anteile zu erhalten, die, wie Propan oder Isobutan, im Endprod. unerwünscht sind. Diskussion. (J. Instn. Petrol. Technologists **21**. 75—88. Febr. 1935.) K. O. MÜLLER.

W. K. Lewis, *Eigenschaften von Kohlenwasserstoffgemischen bezogen auf Produktionsprobleme.* Vf. behandelt das physikal. Verh. von KW-stoffgemischen unter besonderer Berücksichtigung der Druck-Temp.-Vol.-Beziehungen u. des Mechanismus der Verdampfung, der Kondensation einschließlich der Veränderungen der Zus. u. der begleitenden Wärmetönungen. Er stellt Beziehungen auf zwischen seinen Befunden u. den Öl- u. Gasströmungen unter der Erde. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **107**. 11—33. 1934.) K. O. MÜLLER.

P. E. Fitzgerald, *Der Wert der wiederholten Säurebehandlung.* Mitteilung prakt. Versuchsergebnisse über gesteigerte Ölausbringung durch wiederholte Säurebehandlung des Ölbrunnens. (Petrol. Wld. [London] **32**. 21—22. 48. Febr. 1935.) K. O. MÜLLER.

K. C. Sclater, *Grundbegriffe der angewandten Erdölgewinnung.* XV. (XIV. vgl. C. **1935**. I. 2925.) Besprechung der bei der Erdölgewinnung benutzten Antriebsmittel, besonders der Treibriemen u. deren Prüfung. (Petrol. Engr. **6**. Nr. 4. 55—57. Jan. 1935.) K. O. MÜLLER.

Emory Kemler und **L. L. Thomas**, *Grundbegriffe der angewandten Weiterförderung von Erdölen.* VI. (V. vgl. C. **1935**. I. 2925.) 6 weitere Diagramme zur Lösung des

Strömungsproblems in Rohren verschiedenen Durchmessers sind angegeben. (Petrol. Engr. **6**. Nr. 4. 58—60. Jan. 1935.) K. O. MÜLLER.

W. L. Nelson, *Grundbegriffe der angewandten Erdölverarbeitung. XV. Physikalische Eigenschaften von Erdölfraktionen.* (XIV. vgl. C. **1935**. I. 2925.) Nach kurzer Einführung über die Gasgesetze bespricht Vf. die Best. der Verdampfungswärme u. der spezif. Wärme an Hand von prakt. Beispielen u. gibt die Umrechnungskonstanten wieder. Beispiele zur Berechnung des Wärmebedarfs bei der Dest. von Rohöl u. Redest. von Bzn. sind angefügt. (Petrol. Engr. **6**. Nr. 4. 62—66. Jan. 1935.) K. O. MÜLLER.

W. Hodkinson, *Benzolgewinnung und die Herstellung von Motortreibmitteln.* Die in dem Gaswerk in Stretford durchgeführte Benzolgewinnung aus Leuchtgas mit Hilfe von Waschöl, sowie das Austreiben u. die Raffination des Bzl. wird an Hand von prakt., sich über 2 Jahre erstreckenden Verss. beschrieben. (Gas J. **209** (87). 441—45. 20/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

E. Ginsburg, *Spaltung, Pyrolyse und Verkokung. (Methoden zur Fabrikation von Motortreibmitteln mit hoher Octanzahl und Erdölkoks).* Erörterung der in Frage kommenden Methoden unter Berücksichtigung russ. Erdöl-Rohstoffe. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **14**. Nr. 9. 55—64. 1934.) SCHÖNFELD.

Koch, *Über die Synthese der Treibstoffe und Schmieröle, ausgehend von Kohlenoxyd und Wasserstoff.* Inhaltlich ident. mit der C. **1935**. I. 1477 ref. Arbeit von FR. FISCHER. (Oel Kohle Erdoel Teer **11**. 120—23. 15/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

A. Leye, *Die Auswertung der Auspuffanalyse in Kraftwagen.* Entw. einer Methode der Auswertung von Auspuffanalysen, um nach der Kraftstoffzus. u. nach den analyt. ermittelten CO_2- u. O_2-Werten des Auspuffgases die Unvollkommenheit der Verbrennung u. die Luftüberschußzahl festzustellen. Die Unvollkommenheit der Verbrennung wird zunächst nach einem errechneten CO-Wert beurteilt. Die Nachprüfung der rechner. Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Verbrennungsgleichung, welche die Aufstellung einer Verbrennungsbilanz ermöglicht, die über die Güte der Verbrennung Aufschluß gibt. (Automobiltechn. Z. **37**. 619—21. 25/12. 1934. Berlin.) POETSCH.

P. Herrmann, *Über hochwertige bituminöse Fugenausgußmassen aus Asbest als Füllstoff und die Herstellung gleichwertiger Massen aus deutschen Rohstoffen.* Als Ersatz für Asbest wird Schlackenwolle vorgeschlagen, die als gleichwertiger Stoff anzusprechen ist. Analysendaten der Mischungen im Original. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **35**. 206—07. 6/3. 1935. Berlin.) CONSOLATI.

E. Stansfield, W. A. Lang und **K. C. Gilbart**, *Oxydation von Kohle und der Einfluß auf die Analysen.* Natur der Kohlenoxydation. Einfluß auf die Aufbewahrung von Kohlenproben. Oxydation während des Trocknens an der Luft u. während der Feuchtigkeitsbest. Veränderung des Heizwertes durch die Oxydation. Messung der Oxydierbarkeit. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **108**. 243—54. 1934. Edmonton, Alberta.) SCHUSTER.

E. Praetorius, *Der Einfluß des Schwefelgehaltes fester Brennstoffe auf die Wärmeaufteilung.* Da, wie Verbrennungsverss. mit CS_2 zeigten, SO_2 der Verbrennungsgase mit CO_2 absorbiert wird u. zu hohe CO_2-Werte vortäuscht, entstehen bei S-reichen Kohlen bei üblicher Berechnungsweise beträchtliche Fehler, deren Größe Vf. zahlenmäßig nachweist. Entw. eines Schaubildes zur Berichtigung der Wärmeaufteilung bei bekannter Elementaranalyse. (Wärme **58**. 67—70. 2/2. 1935. Berlin-Zehlendorf.) SCHUSTER.

L. M. Maier und **S. I. Badanowa**, *Einfluß der petrographischen Kohlenkomponenten auf den Graphitierungsgrad der Kokse; elektrische Leitfähigkeit als Maß der Graphitierung.* Die Graphitierungsstufe von Koks läßt sich leicht durch Best. der elektr. Leitfähigkeit ermitteln; für ihre Best. wurde in Anlehnung an COPPERS u. ENKNER ein App. konstruiert. Vitritkokse zeigen größte Graphitierung bei geringster Rk.-Fähigkeit; Duritkokse ergeben bei größerer Rk.-Fähigkeit geringere Graphitierung u. Fusite liefern bei größetr Rk.-Fähigkeit am wenigsten graphitierten Koks. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] **4**. Nr. 4. 13—16. 1934.) SCHÖNFELD.

Beverly L. Clarke, Leland A. Wooten und **K. G. Compton**, *Potentiometrische Titration von nichtwässerigen Lösungen. I. Differentialmethode zur Bestimmung der Ölaciditäit.* Als Titrierfl. dient eine 0,05-n. Lsg. von KOH in aldehydfreiem Butylalkohol; als Lösungsm. für 10 g Öl oder Fett, in denen die Neutralisationszahl bestimmt werden soll, dienen 10 ccm eines mit LiCl gesätt. Butylalkohols. Diese 10 ccm werden mit n-Butylalkohol auf 110 ccm verd. u. darin werden 0,05 g Chinhydron gelöst. Als Elektrode dient ein Platindraht. Die Arbeitsweise der Apparatur wird an Hand von

Abbildungen beschrieben. Vergleichswerte für Schmieröle, Transformatorenöle, Spindelöle usw. werden angegeben. (Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **3**. 321 bis 323.) K. O. MÜLLER.

Eymann, *Viscositätsmessungen mit dem Straßenteerkonsistometer und die Gesetzmäßigkeit ihrer Kennzahlen.* Kritik an der Arbeit von LENHARD (C. **1935**. I. 2929). (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **35**. 112—13. 6/2. 1935.) CONSOLATI.

G. L. Schapiro und **M. M. Dreisina**, *Schnellmethode zur Bestimmung der Penetration.* Vereinfachter App. zur Best. der Penetration von Asphalt; sie wird in 10 mm weiten u. 25 mm hohen Hülsen (lichte Weite 8 mm) ausgeführt. (Petrol.-Ind. Aserbaidshan [russ.: Aserbaidshanskoe neftjanoe Chosjaistwo] **13**. Nr. 8. 65—67.) SCHÖNF.

—, *Untersuchungen über die Fahrgriffigkeit von Straßenbelägen.* Fortschrittsbericht. Mitteilung über ein neuartiges Laboratoriumsprüfgerät von LÉAUTÉ u. DUPONT. (Teer u. Bitumen **33**. 61—64. 20/2. 1935.) CONSOLATI.

Carl Ziegs, *Untersuchungen von Asphaltbelägen mit Verschnittbitumen.* Es werden 7 verschiedene Ausbruchstücke von mit Verschnittbitumen hergestellten Straßendecken nach verschiedenen Methoden untersucht. Dabei wird festgestellt, daß die zuverlässigste Methode zur Ermittlung des zu erwartenden Verlustes an Flußmittel u. die ungefähre Beschaffenheit des in der Decke verbleibenden Bindemittels die A.S.T.M.-Destillationsmethode D 20—30 ist. (Asphalt u. Teer. Straßenbautechn. **34**. 987—93. 5/12. 1934. Harburg.) CONSOLATI.

Arthur A. Roberts, England, *Brennstoff.* Man setzt einer Mischung von feingemahlener *Kohle* u. Schweröl eine mit Stärke versetzte Lsg. von $B(OH)_3$ zu u. emulgiert die wss. Fl. in der öligen. Durch den Zusatz der $B(OH)_3$ soll die Verbrennbarkeit der Emulsion, die etwa 10% W. enthalten soll, erhöht werden. Man kann ferner noch andere Katalysatoren, wie *Eisenoxyde*, $AlCl_3$, *Ni*-oder *Co*-Verbb., *MgO*, $MgCl_2$ oder *KCl* zusetzen. (**F. P. 773 810** vom 30/5. 1934, ausg. 26/11. 1934. E. Prior. 30/5. 1933.) DERS.

Art Metal Works Inc., Newark, übert. von: **Erwin F. Spellmeyer**, East Orange, N. J., *Brennstoff*, der durch Funken pyrophorer Metalle entzündlich ist, bestehend aus 20% eines von 194—262° F u. aus 80% eines von 288—352° F sd. Petroleumdestillats mit einem Flammpunkt von 55° F. (**Can. P. 339 200** vom 27/2. 1933, ausg. 6/2. 1934. A. Prior. 12/1. 1933.) DERSIN.

Otto Baur, Zürich, Schweiz, *Brennstoff.* Holzabfälle werden in einer Mühle zerkleinert u. mit 7,5% HNO_3 in einem Trog verrührt u. nitriert. Anschließend werden sie mit fl. *Paraffin* gegebenenfalls unter Zusatz von *Celluloid*abfällen getränkt u. in Formen gepreßt. (**Schwz. P. 172 014** vom 27/3. 1934, ausg. 1/12. 1934.) DERSIN.

Soc. A. R. L. Etablissements Dechosal, Frankreich, *Feueranzünder*, bestehend aus einer porösen M., z. B. ungeleimtem Papier, das in die Form eines flachen Kastens gepreßt ist, u. das beim Gebrauch mit einer brennbaren Fl., wie *Bzn.*, *A.*, *Petroleum* oder *Masut*, gefüllt u. getränkt wird. (**F. P. 773 631** vom 18/8. 1933, ausg. 22/11. 1934.) DERSIN.

Anatole Bélanger und **Karl Krautle**, Montreal, Canada, *Feueranzünder*, bestehend aus 17,5% Holzschnitzeln, 17,5% Sägespänen, 1,3% *S*, 5,8% $KClO_3$, 5,8% Heizöl, 5,8% Fe_2O_3 u. 45% *Harz* (parowax) u. 1,3% *Kohlenstaub*. (**Can. P. 341 886** vom 2/9. 1933, ausg. 29/5. 1934.) DERSIN.

Ludwig Nagy, Fonyód, **Edmond Alexander Diósy** und **Zoltán von Budaházy**, Budapest, Ungarn, *Brikettierung von Torf.* Rohtorf wird durch Lufttrocknung auf einen W.-Geh. von 20—25% gebracht, durch Zerfasern u. Sieben von mineral. Bestandteilen befreit u. darauf bei 100—125° getrocknet. Anschließend wird der Torf auf etwa 360° bis zur Teerentw. erhitzt u. während der Erhitzung oder unmittelbar anschließend bei Drucken von 380—500° brikettiert. (**Schwz. P. 171 641** vom 9/11. 1933, ausg. 16/11. 1934.) DERSIN.

Lionel Robert Littler Squire und **Camillo Joseph Goodwin**, London, *Brikettierung von Kohle.* Torf wird durch Pressen bis auf 80% W. entwässert u. dann unter gleichzeitiger Zerkleinerung in einer Mühle mit Alkali versetzt, so daß die Huminsäuren neutralisiert werden. Diese M. wird dann mit der zerkleinerten Kohle, z. B. 15% Torf u. 85% Kohle, gemischt, worauf Brikette gepreßt u. diese bei 100—125° getrocknet werden, so daß das Bindemittel unl. wird. (**E. P. 417 923** vom 16/1. 1933, ausg. 15/11. 1934.) DERSIN.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Schwelung von Kohle.* Man befeuchtet die zerkleinerte Kohle mit anorgan. oder organ. Säuren, z. B. *HCl*, H_2SO_4,

H_3PO_4, *Essigsäure, Ameisensäure* oder *Oxalsäure*, wobei man noch Netzmittel, z. B. organ. *Sulfonsäuren*, zusetzen kann. Dadurch soll bei der Schwelung die Teerausbeute erhöht werden. Eine mitteldeutsche Braunkohle, die 9% *Teer* ergibt, liefert nach Befeuchtung mit H_2SO_4 unter Zusatz von 0,5% *Ölsäure* eine Teerausbeute von 14%. (**F. P. 774 074** vom 2/6. 1934, ausg. 30/11. 1934. D. Prior. 9/6. 1933.) DERSIN.

Edgar William Brocklebank, Cannock, und **William Bertram Mitford**, Chessington, England, *Verschwelung von Kohle-Ölmischungen.* Man setzt einer nichtkokenden Kohle bis zu 20% kokende Kohle u. schwere Mineral- oder Teeröle bis zur gleichen Gewichtsmenge zu u. schwelt die Mischung bei etwa 390° C. Man erhält ein Destillat leichter Öle u. einen gut zusammenhängenden *Koks.* Die Schwelung erfolgt zweckmäßig in einem von außen beheizten, geneigt angeordneten Drehrohrofen. (**E. P. 421 556** vom 22/6. 1933, ausg. 24/1. 1935.) DERSIN.

Frederick Iron & Steel Co., Frederick, Md., übert. von: **William A. Riddell**, Frederick, Md., V. St. A., *Verkokung von Kohle.* Die Kohle wird mittels einer Schnecke durch ein mit Löchern versehenes Heizrohr geführt, während Luft u. W.-Dampf in die Kohle eingeblasen werden. Dadurch wird die Kohle auf die Verkokungstemp. erhitzt u. gleichzeitig Gas erzeugt, das einem Sammelbehälter zugeführt wird. Der Koks fällt dann in eine mit W. beschickte Vorr., wo er abgekühlt wird, u. durch eine Schnecke laufend ausgetragen werden kann. (**A. P. 1 981 003** vom 26/12. 1930, ausg. 20/11. 1934.) DERSIN.

Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H., Bochum, *Erhöhung der Gasausbeute von Kammeröfen zur Erzeugung von Gas und Koks.* Verf. zur Erhöhung der Gasausbeute von Kammeröfen zur Erzeugung von Gas u. Koks, bei dem die umzusetzenden dampfförmigen Stoffe in nebelförmig feiner Verteilung auf die glühende Oberfläche des Kammerinhaltes aufgegeben werden, dad. gek., 1. daß die umzusetzenden Dämpfe in einen durch eine Trennwand oder -schicht von dem Steigrohr abgesperrten Teil des Gassammelraumes durch eine Düse mit einer der zu dem Steigrohr führenden Richtung entgegengesetzt gerichteten Ausströmöffnung eingeführt werden; 2. daß die Einführung der umzusetzenden Stoffe mit solchem Druck u. solcher Geschwindigkeit erfolgt, daß durch die Injektorwrkg. der Einführungsdüse in diesem Teilraum ein geringerer Druck erzeugt wird als in dem mit dem Steigrohr in Verb. stehenden Teilraum, so daß je nach der Gasdurchlässigkeit der Trennwände oder -schichten ein gewisser Kreislauf der umzusetzenden Stoffe erzielt wird. — 3 Vorr.-Ansprüche. (**D. R. P. 609 223** Kl. 10a vom 15/11. 1931, ausg. 11/2. 1935.) DERSIN.

Soc. Gen. de Fours à Coke, Systèmes Lecocq, Soc. An., Belgien, *Erzeugung von Halbkoks.* Um die Entleerung horizontaler oder geneigter Kammern zu erleichtern, wird die Ofensohle durch Anbringung besonderer Heizzüge überhitzt, so daß sich unter dem Halbkoks eine Schicht ausgegarten Kokses bildet, der weniger stark an der Ofenwand backt. (**F. P. 773 484** vom 22/5. 1934, ausg. 19/11. 1934. Belg. Prior. 3/6. 1933.) DERS.

Franz Fischer, Mülheim, Ruhr, *Herstellen von dichtem, gut gebackenem Halbkoks* aus nicht- oder schlechtbackenden Kohlen ohne gleichzeitige Hydrierung der Kohle, dad. gek., daß die Verkokung in druckfesten App. unter hohem Gasdruck bis zu 50 at u. darüber ausgeführt oder beendet wird. — Man erhitzt die Kohle z. B. unter dem Druck der entwickelten Gase oder irgendwelcher vorher in die Vorr. eingepreßter Fremdgase, z. B. auch W.-Dampf, auf etwa 600°. (**D. R. P. 608 631** Kl. 10a vom 2/11. 1929, ausg. 28/1. 1935.) DERSIN.

Julius Pintsch Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Kühlen von Koks unter Gewinnung von Wassergas*, wobei die Temp. des frisch anfallenden Kokses vor dem Hindurchleiten von überhitztem Dampf durch Durchblasen von Luft erhöht u. der Dampf in einer unter der Rk.-Zone liegenden Kokszone erzeugt wird, dad. gek., daß während des Heißblasens der Rk.-Zone auch in die untere Zone eine geringe Menge Luft eingeblasen wird, die ausreicht, um das hier etwa gebildete Wassergas zu verdrängen. — Dadurch soll die Gefahr, daß im unteren Behälter während des Blasens Explosionen entstehen, beseitigt werden. (**D. R. P. 608 313** Kl. 10a vom 22/10. 1927, ausg. 23/1. 1935.) DERSIN.

Dr. C. Otto & Comp., G. m. b. H., Bochum, *Erzeugung von carburiertem Wassergas* in ununterbrochen betriebenen Verkokungskammern durch Einführung eines *Teer*-Wasserdampfgemisches in die Kammern u. Umsetzung dieser Stoffe mit dem glühenden Kammerinhalt, dad. gek., daß das *Teer*-Dampfgemisch in nebelförmig feiner Verteilung auf die glühende Oberfläche des weitgehend ausgegarten Kammerinhaltes aufgegeben wird u. die Gasabsaugung so stattfindet, daß die umzusetzenden Stoffe ein beträchtliches Stück Weges durch den Kokskuchen zurücklegen müssen. 2. Verf. nach Anspruch 1

unter Anwendung einer Ofenkammer, deren oberer Teil durch eine in die Beschickung hineinragende Wand in zwei Hälften geteilt wird, dad. gek., daß das in der einen Kammerhälfte aufgespritzte *Teer*-Wasserdampfgemisch u. das gebildete carburierte Wassergas durch den oberen Gassammelraum der anderen Kammerhälfte abgezogen wird. 3. Verf. nach Anspruch 2 dad. gek., daß die beiden Kammerhälften abwechselnd zur Einführung eines *Teer*-Wasserdampfgemisches u. zur Abführung des gebildeten carburierten Wassergases benutzt werden. 1 Vorr.-Anspruch. (**D. R. P. 609 382** Kl. 10a vom 14/2. 1931, ausg. 13/2. 1935.) DERSIN.

Gas Light and Coke Co., **Harold Hollings** und **William Kenneth Hutchison**, London, England, *Schwefelwasserstoff aus Gasen oder Flüssigkeiten. Kohlendestillationsgase* werden mit wss. K_2CO_3-Lsgg. im Gegenstrom behandelt, die an H_2S gesätt. Lsgg. dann mit CO_2 unter Kochen regeneriert, wobei die letzten Reste H_2S durch Zugabe von O_2 abgebenden Verbb., wie H_2O_2, Peroxyde, insbesondere BaO_3 oder Na_2O_2 beseitigt werden. Derartig behandelte Lsgg. reinigen die Gase bis auf 0,15 Teile H_2S auf 1 Million Vol.-Teile Gas. Die erschöpften Carbonatlsgg. können auch nach dem Kochen über zerkleinerten Koks, der mit einer Mischung aus $Fe(OH)_3$ u. $Cr(OH)_3$ im Verhältnis 2 Atome Cr auf 98 Atome Fe imprägniert ist, verteilt werden, während im Gegenstrom Luft durchgeleitet wird. (**E. P. 421 970** vom 1/6. 1933, ausg. 31/1. 1935.) HOLZAMER.

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: **Lester Wittenberg**, New Rochelle, N. Y., V. St. A., *Teerdestillation.* Man dest. *Steinkohlenteer* mit D^{25}. = 1,18 u. einem Geh. an freiem *C* von etwa 7% auf einen Pechrückstand mit einem Erweichungspunkt von 300° F ab u. fängt das Dest. auf. Der Pechrückstand wird dann unter Zusatz eines Teiles des Destillates weiter bis auf ein bei 107° erweichendes *Pech* mit 27% an freiem *C* abdest. (**Can. P. 327 612** vom 23/10. 1930, ausg. 15/11. 1932.) DERSIN.

Soc. An. Française pour la Fabrication des Essences et Petroles (SAFFEP), Frankreich, *Destillation von Kohlenwasserstoffölen*, beispielsweise Teeren durch Berührung mit inerten, porösen u. absorbierend wirkenden Stoffen, wie Bleicherde, nach vorheriger Aufheizung, dad. gek., daß die vorerhitzten Öle mittels mindestens 10—30 Gew.-% hitzten W.-Dampfes von etwa 400—450° vernebelt werden, wonach die vernebelten Stoffe mit hoher Geschwindigkeit über die absorbierende, inerte, auf einer mindestens die des Nebels entsprechenden Temp. gehaltenen M. geleitet werden, wobei die notwendige Wärme mindestens teilweise bei der exotherm verlaufenden Regeneration der Bleicherde gewonnen wird. Durch den W.-Dampf wird ein feiner Nebel aus dem Öl gebildet, bevor das Öl mit der Kontaktmasse in Berührung kommt, wodurch die restlose Verdampfung an der Kontaktmasse erleichtert wird. (**F. P. 772 956** vom 7/5. 1934, ausg. 9/12. 1934. A. Prior. 13/5. 1933.) K. O. MÜLLER.

Lummus Co., New York, übert. von: **George B. Coubrough**, Long Beach, Cal., V. St. A., *Destillation von Ölen.* Um die Temp. in der Fraktionierkolonne aufrecht zu erhalten, wird ein Teil des Rücklaufes von demselben Querboden, auf dem die h. Dest.-Prodd. eintreten, oder von einem darüber liegenden Querboden abgezogen u. wieder durch die Heizschlange gepumpt. (**A. P. 1 980 612** vom 7/7. 1931, ausg. 13/11. 1934.) K. O. MÜLLER.

C. H. Leach Co., übert. von: **Nicholas Weber**, New York, N. Y., V. St. A., *Destillation von Ölen.* Der obere Teil der Fraktionierkolonne ist als Dephlegmator derart ausgebildet, daß der schwere Rücklauf wieder in die Fraktionierkolonne gelangt, während leichterer Rücklauf getrennt abgezogen werden kann. (**A. P. 1 985 068** vom 13/4. 1932, ausg. 18/12. 1934.) K. O. MÜLLER.

Jonizing Corp. of America, New York, übert. von: **Ira Walton Henry**, Greenwich, Conn., V. St. A., *Spalten von Öl.* Die aus den Spaltrohren kommenden Dämpfe werden in einer Rk.-Kammer der Einw. eines oscillierenden elektromagnet. Feldes von hoher Frequenz, aber ohne Funkenbldg., ausgesetzt, um fertig gespalten zu werden. (**A. PP. 1 983 028** u. **1 983 029** vom 6/5. 1929, ausg. 4/12. 1934.) K. O. MÜLLER.

Texaco Development Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Frank Winston Hall** und **Harus Alberta Smith**, Port Arthur, Tex., V. St. A., *Spalten von Öl.* Spaltdämpfe werden mit Frischöl gewaschen. Die dabei aus dem Frischöl gebildeten Dämpfe werden zusammen mit den Spaltdämpfen fraktioniert, kondensiert. Der Rücklauf, der asphaltfrei ist, wird in der Dampfphase gespalten. (**Can. P. 332 206** vom 17/2. 1932, ausg. 2/5. 1933.) K. O. MÜLLER.

Beverly P. Lientz, Kansas City, Mo., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen* in 2 Rohrbündeln, die in einem Ofen übereinander gelagert sind. Um eine Über-

hitzung der Öle zu vermeiden, wird ein Teil der Verbrennungsgase oben aus dem Ofen abgesaugt u. mittels Pumpen zwischen die beiden übereinander angeordneten Rohrbündel geblasen, wodurch eine genaue Temp.-Regulierung im Ölerhitzer möglich ist. (**A. P. 1 972 099** vom 9/5. 1928, ausg. 4/9. 1934.) K. O. Müller.

John W. Davisson und **Ralph D. Jones**, Wichita, übert. von: **Galen B. Finch**, Wichita, Kaus., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen.* Öldämpfe werden durch Düsen in ein von außen mit Dampf geheiztes zylindr. Gefäß zerstäubt, dabei gehen die Dämpfe der niedrig sd. KW-stoffe nach oben u. werden dort abgezogen u. kondensiert, während die Schmierölfraktion unten abgezogen wird. Eine besondere Dampfleitung gestattet, wenn die Düsen sich von Polymerisationsprodd. zugesetzt haben, mit Hilfe von Dampf die Düsen zu reinigen. (**A. P. 1 985 083** vom 24/4. 1933, ausg. 18/12. 1934.) K. O. Müller.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Hans Tropsch**, Chicago, Ill., V. St. A., *Spalten von Kohlenwasserstoffölen und -gasen* in einem ringförmigen Behälter, der in einem mit Brennern ausgestatteten Ofen untergebracht ist. In der Mitte des ringförmigen Behälters ist ebenfalls ein Brenner angeordnet. Das unten in den ringförmigen Behälter eintretende zu spaltende Gut wird durch die innere u. äußere Heizzone schnell auf Spalttemp. erhitzt u. in dem oberen Ringraum durch die vorbeistreichende k. Verbrennungsluft sofort abgeschreckt, um eine zu weitgehende Spaltung zu verhindern. (**A. P. 1 981 129** vom 14/3. 1933, ausg. 20/11. 1934.) K. O. Müller.

Texaco Development Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Will King Holmes**, Los Angeles, Cal., V. St. A., *Druckwärmespaltung von Kohlenwasserstoffölen.* Bei einem Verf., bei dem Öle in Heizrohren u. Spaltkammern gespalten werden u. bei dem der Ölzufluß mit den aus der Spaltkammer abgezogenen Destillaten u. unverdampftem Rückstand in bestimmtem Verhältnis steht, wird von Zeit zu Zeit der Zufluß von Frischöl zu den Heizschlangen u. der Abzug von unverdampftem Rückstand plötzlich stark gesteigert, um abgesetzten C aus der Spaltkammer mitabzuführen. (**Can. P. 333 101** vom 17/2. 1932, ausg. 6/6. 1933.) K. O. Müller.

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: **Carbon P. Dubbs**, Wilmette, Ill., V. St. A., *Spalten von Ölen.* Die Öle werden in Spaltrohren gespalten u. die Spaltprodd. werden oben in eine unter Druck stehende Kammer geleitet, aus der unten sowohl der nicht verdampfte Rückstand als auch die dampfförmigen Spaltprodd. so schnell in eine Fraktionierkolonne entspannt werden, daß eine Ansammlung von Fl. in der Spaltkammer nicht stattfindet. (**Can. P. 333 105** vom 19/2. 1932, ausg. 6/6. 1933.) K. O. Müller.

Universal Oil Products Co., übert. von: **Lymann C. Huff**, Chicago, Ill., V. St. A., *Raffination von Kohlenwasserstoffölen.* Die bei der Druckwärmespaltung von Ölen, im Siedebereich der Bznn. anfallenden Motortreibmittel, werden in eine hochwertige niedrigsd. Fraktion u. in eine minderwertige höhersd. Fraktion zerlegt. Die niedrigsd. Fraktion wird kondensiert, während die höhersd. Fraktion bei Tempp. von 205—235 unter solchen Drucken mit Bleicherde behandelt wird, daß die fl. Phase erhalten bleibt. Nach Abscheidung der dabei gebildeten Polymerisationsprodd. u. nach Redest. werden die beiden Fraktionen wieder vereinigt. (**Can. P. 333 106** vom 18/7. 1932, ausg. 6/6. 1933.) K. O. Müller.

Standard Oil Development Co., New York, City, N. Y., übert. von: **David F. Edwards** u. **John V. Starr**, Elizabeth, N. Y., V. St. A., *Raffination von Ölen.* Als selektives Lösungsm. dient ein fl. Gemisch von Phenol u. Kresol. (**Can. P. 338 558** vom 3/2. 1932, ausg. 9/1. 1934.) K. O. Müller.

Yorkshire Tar Distillers Ltd., übert. von: **Sidney Billbrough** und **John Sidney**, Leeds, England, *Raffination von Kohlenwasserstoffölen.* Zur Entfernung von CS_2 u. freiem S aus Rohbenzol wird das Rohbenzol bei gewöhnlicher Temp. unter Rühren mit einem Reagens gewaschen, das neben *NH_3-Polysulfid* noch NH_2-Disulfid u. freies NH_3 enthält. In einer 15 Gew.-% NH_3 enthaltenden wss. Lsg. werden 5 Gew.-% S u. eine solche Menge von H_2S gel., die nicht ausreicht, um die Lsg. zu sättigen, aber ausreicht, die Lsg. des S unter Bldg. des Disulfids hervorzurufen. (**E. P. 419 312** vom 22/5. 1933, ausg. 6/12. 1934.) K. O. Müller.

Aktiebolaget Separator-Nobel, Stockholm, *Raffination von Spaltbenzin* mit Na-Plumbitlsg., dad. gek., daß ein Gemisch von Spaltbenzin u. Na-Plumbitlsg., gegebenenfalls nach vorherigem Absetzen, in eine Zentrifuge geleitet wird, wobei einerseits reine Na-Plumbitlsg. oder reines Spaltbenzin u. andererseits Spaltbenzin bzw. Na-Plumbitlsg in Suspension oder Emulsion mit bei der Behandlung gebildeten

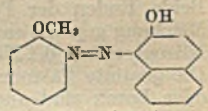
Rk.-Prodd. erhalten wird, u. daß diese Suspension oder Emulsion zum zweiten Male durch eine Zentrifuge geleitet wird, wobei W. oder eine andere Fl. kontinuierlich oder diskontinuierlich zugesetzt wird, um die zu entfernenden Rk.-Prodd. aus der Zentrifuge herauszuspülen. (**D. R. P. 609 335** Kl. 23b, vom 1/7. 1933, ausg. 13/2. 1935.) K.O.MÜ.

Ross Heater & Mfg. Co. Inc., übert. von: **Franklyn Kennell Davis**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Benzin aus Gasgemischen.* Bei der Gewinnung von Bzn. aus Natur- oder Raffinationsgasen unter Druck dient ein noch die unerwünschten Bestandteile enthaltendes, im Verf. anfallendes Bzn. als Absorptions- u. Waschfl. In einer zweiten Stufe wird dieses Bzn. von den unerwünschten, einen hohen Dampfdruck aufweisenden Bestandteilen befreit. (**A. P. 1 961 200** vom 26/6. 1931, ausg. 5/6. 1934.) K. O. MÜ.

John C. Swan, Marietta, O., V. St. A., *Benzin aus Naturgas.* Naturgase gelangen in einen druckfesten Behälter, in dem sich zwei mittels zahlreicher Kondensationsrohre verbundene Zylinder befinden. Die Gase werden in den inneren Zylinder entspannt, durchströmen die Röhrenbündel, die durch den zweiten Zylinder gehen u. gelangen dann in den druckfesten Behälter. Der zweite Zylinder ist mit einer Kühlfl., wie CO_2, gefüllt, damit eine Temp. von 15° aufrecht erhalten wird, damit Bzn., Propan u. Äthan ausgeschieden werden, die unten aus Behälter abgezogen werden. (**A. P. 1 965 011** vom 24/8. 1933, ausg. 3/7. 1934.) K. O. MÜLLER.

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: **Reginald Gordon Sloane** und **Jones Irby Wasson**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Motortreibmittel.* Zu Harzbldg. neigenden u. metallorgan. Antiklopfmittel enthaltenden Spaltbenzinen werden 0,1—2% eines naphthenbas. KW-stofföls zugesetzt, das eine Kauri-Butanolzahl von über 15 hat. (Der Kauri-Butanollösungszahl gibt im Vergleich zu Bzl. als 100, die Menge der untersuchten Fl. an, die mit einer Standardbutanollsg. von Kauriharz keine Trübung hervorruft.) Durch den Zusatz soll neben der Verhinderung der Harzbldg. auch eine Oberschmierung erfolgen. (**E. P. 419 690** vom 1/12. 1933, ausg. 13/12. 1934. A. Prior. 23/2. 1933.) K. O. MÜLLER.

John W. Orelup, Summit, N. J., V. St. A., *Färben von bleihaltigem Motortreibstoff.* Zum Färben eines Tetraäthylblei, Äthylendibromid u. Monochlornaphthalin enthaltenden Motortreibmittels dient *o-Anisidin-azo-β-naphthol* der Zus. I. (**A. P. 1 987 309** vom 6/6. 1933, ausg. 8/1. 1935.) K. O. MÜLLER.



Texas Co., New York, N. Y., übert. von: **Benjamin Gallsworthy**, Glenham, N. Y., *Schneideöl.* KW-stofföle werden mit 5—20% oxydiertes Paraffin gemischt u. das Gemisch dann mit 5—10% S bei 165° behandelt. (**A. P. 1 987 397** vom 15/6. 1933, ausg. 8/1. 1935.) K. O. MÜLLER.

Max Buchholz G. m. b. H., Kassel, *Verfahren zum Entwässern von Flüssigkeiten, insbesondere Isolieröl,* bei dem die Fl. in einem gegebenenfalls unter Vakuum stehenden Raum versprüht wird, dad. gek., daß die Fl. von durch sie hindurchbewegte Trägerkörpern, wie Sieben, Drähten o. dgl., durch Luft oder Gasströme, die beispielsweise aus Düsen austreten, abgeblasen bzw. zerstäubt wird. (**D. R. P. 609 983** Kl. 23c vom 13/5. 1933, ausg. 27/2. 1935.) K. O. MÜLLER.

S. F. Bowser u. Co. Inc., übert. von: **Paul B. Renfrew**, Fort Wayne, Ind., V. St. A., *Regeneration von gebrauchten Ölen.* Transformatoren- u. Schmieröle werden in einer kombinierten fahrbaren Regeneriervorr. derart behandelt, daß die elektr. beheizten Öle mit Bleicherde versetzt mittels Druck oder unter Vakuum durch Filterkammern gepreßt werden. (**A. P. 1 962 463** vom 11/1. 1930, ausg. 12/6. 1934.) K. O. MÜ.

XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

—, *Chemische Ingenieurwissenschaft auf dem Gebiete der Erzeugung von Explosivstoffen.* Vortrag. Angaben techn. Art über Anlagen u. Herstellungsverff. für Schießbaumwolle, Nitroglycerin u. Trinitrotoluol. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **11**. 105—09. März 1935.) F. BECKER.

J. E. Tiffany und **A. B. Coates**, *Die Verschlechterung zugelassener Sprengmittel bei ihrer Aufbewahrung in Kohlenbergwerken.* Die Veränderungen, die geteilte Patronen bei der Aufbewahrung unter Bedingungen erleiden, wie sie hinsichtlich Temp. u. Feuchtigkeit in Kohlenbergwerken herrschen, werden festgestellt. Sie werden geprüft durch die Ermittlung der Gewichtsveränderungen u. der Entfernung, in welcher die gelagerten Patronen durch die von einer nicht gelagerten bei ihrer Detonation ausgehenden Welle zur detonativen Umsetzung angeregt werden. Vff. finden einen

erheblichen Rückgang der Empfindlichkeit u. kommen zu dem Schluß, daß auch bei günstigsten Bedingungen die Lagerzeit der Sprengstoffe im Bergwerk so kurz wie möglich gehalten werden muß. Als Schutz gegen Feuchtigkeit haben sich bei geteilten Patronen Vaseline, wasserdichtes Cellophan oder paraffinierte Hüllen am besten bewährt. (Explosives Eng. **13**. 39—42. Febr. 1935.) F. Becker.

T. Urbański, *Beitrag zu den Versuchen zur Bestimmung der Brisanz von Sprengstoffen.* Für eine Reihe verwandter Sprengstoffe (Ammonsalpetersprengstoffe) wurden die Stauchung von Cu-Zylindern (Kastscher Brisanzmesser in etwas veränderter Form) u., bei gleicher D., die Detonationsgeschwindigkeiten ermittelt. Aus den erhaltenen Zahlen wurde eine Formel für die zwischen Stauchwert u. Detonationsgeschwindigkeit geltende Beziehung aufgestellt. In dieser Formel $V^n = K \cdot Sp$ bedeuten V die Detonationsgeschwindigkeit, n eine Konstante $\simeq 0{,}5$, K eine Konstante $\simeq 24{,}9$ u. Sp die Stauchung des $7 \times 10{,}5$ mm Cu-Zylinders. Die Formel kann zur angenäherten Ermittlung der Detonationsgeschwindigkeit von Sprengstoffen der untersuchten Art dienen. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. **30**. 68—71. März 1935. Warschau.) F. Becker.

Canadian Industries Ltd., Montreal, Canada (Erfinder: **Harold A. Lewis**, Woodbury, N. J., V. St. A., *Dynamit niedriger Dichte.* Fl. Sprengstoff, NH_4NO_3, ein flammentötendes Salz u. vorbehandelte Sonnenblumenstengel (wenigstens 1%), $1^1/_4$ inch auf 8 inch Kapsel, Gewicht unter 146 g. (**Can. P. 340 566** vom 19/12. 1932, ausg. 3/4. 1934.) Holzamer.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Albert Greville White**, Saltcoats, England, *Sicherheitssprengpatrone.* Die Sprengpatrone besteht aus einer mit Sicherheitssprengstoff gefüllten Patronenhülse von 6 Zoll Länge u. $1^1/_4$ Zoll Durchmesser, die mit einer $^1/_8$ Zoll dicken Schicht aus 97 (Teilen) $NaHCO_3$ u. 3 Dextrin in gepreßtem Zustand umgeben u. außerdem noch in Wachspapier eingewickelt ist. Beide Enden der Patrone sind durch $1^1/_2$ Zoll lange Stöpsel, die aus der gleichen Mischung gepreßt sind u. in der Mitte eine Seele aus Sprengstoff, der sich aus 19,6 (%) Nitroglycerin, 0,4 Nitrocellulose u. 80 NaCl zusammensetzt, enthalten, verschlossen. Die gesamte Patrone wird dann nochmals in Wachspapier eingewickelt. CaF_2, Alaune oder Borax sind auch als Kühlsalze geeignet. (**E. P. 420 913** vom 8/6. 1933, ausg. 10/1. 1935.) Holzamer.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, und **Albert Greville White**, Saltcoats, England, *Sicherheitssprengpatrone.* Bekannte Sprengstoffe, z. B. 10 (%) Nitroglycerin, 66,5 u. weniger NH_4NO_3, 15 u. weniger NaCl u. 8,5 Holzmehl, werden in eine aus Kühlsalzen, wie $NaHCO_3$ oder NaF, bestehende Schicht eingehüllt, deren Gewicht nicht höher als 40%, vorzugsweise über 20 bis annähernd 30%, des Gewichtes des Sprengstoffes sein soll, dessen Detonationsgeschwindigkeit unter 2300 m/sec liegt. (**E. P. 420 915** vom 9/6. 1933, ausg. 10/1. 1935.) Holzamer.

Mario Tonegutti, S. Bartolomeo, Italien, *Unterwasserbombe.* Der Metallverschluß der Bombe oder Mine enthält als gegen den Wasserdruck beständige Dichtung eine Einlage aus Sn oder einer weichen Metallegierung. (**It. P. 273 705** vom 6/11. 1928.) Holzamer.

L. Izard, J. Des Cilleuls et R. Kermarrec, La Guerre aéro-chimique et les populations civiles Paris: Charles-Lavauzelle et Cie. 1935. (243 S.) 8°. 15 fr.

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

—, *Wirtschaftlichste Zusammensetzung der Warmleime. Möglichkeiten für Rohstoffersparnisse in der Holzindustrie.* Best. der wirtschaftlichsten Zus. von Warmleimen durch Leimverss., die vom Ausschuß Holz beim AWF durchgeführt wurden. Dabei ergab sich, daß man mit der Verdünnung der Leimbrühe nicht zu weit gehen darf. Die Fugenfestigkeit hängt wesentlich von der Holzart ab. Harthölzer müssen mit kräftigeren Leimbrühen verleimt werden. Bei den Harthölzern ist die Verleimfestigkeit in viel höherem Maß von der Oberflächenbeschaffenheit der Leimfuge abhängig als bei Weichhölzern. (Farben-Ztg. **40**. 255. 307—08. 23/3. 1935.) Scheifele.

—, *Wasserfeste Klebmittel und Kitte.* I. II. III. Hauptrohstoffe, Herst. u. Zus. wasserfester Klebmittel u. Kitte für die verschiedenen Verwendungszwecke. (Farben-Ztg. **40**. 43. 87. 141—42. 9/2. 1935.) Scheifele.

Akt.-Ges. für Chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel, Berlin, übert. von: **Vitalis Pantenburg**, Düsseldorf-Oberkassel, Deutschland, *Herstellen von Gelatine, Leim oder dgl. in kleinstückiger Form.* Lsgg. der zu verarbeitenden Stoffe werden in Form von Tropfen, Fäden oder dgl. auf eine bewegte Oberfläche aufgebracht u. dann durch Wärmebehandlung entwässert. Die Durchgelatinierung erfolgt durch nachfolgendes Abkühlen. (**A. P. 1 965 509** vom 12/5. 1932, ausg. 3/7. 1934. D. Prior. 27/1. 1928.) E. WOLFF.

Johnson & Johnson, Ltd., Montreal, Can., übert. von: **Howard L. Bender**, Bloomfield, und **Frank J. Bennett jr.**, Highland Park, N. J., V. St. A., *Klebestreifen*, bestehend aus einem Gewebestreifen, der einseitig mit einer Klebeschicht u. auf der Außenseite mit einem Film aus einem Phenolformaldehydkunstharz versehen ist. (**Can. P. 330 750** vom 15/1. 1932, ausg. 7/3. 1933.) SEIZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Klebstoff*, bestehend aus halogeniertem Polyvinylhalogenid oder dessen Depolymerisationsprodd. mit oder ohne Zusatz von Weichmachungsmitteln. — Man verwendet eine Lsg. von 22 (Teilen) chloriertem Polyvinylchlorid u. 4 Äthylacetanilid in 47 Äthylacetat zum Verkleben von Leder. Ferner besteht ein guter Lederklebstoff aus 20 chloriertem Polyvinylchlorid, 5 Dimethylphthalat, 60 Aceton u. 15 Bzl. (**F. P. 774 988** vom 17/1. 1934, ausg. 17/12. 1934. D. Prior. 8/2. 1933.) SEIZ.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Klebstoff*, bestehend aus hochpolymerem Isobutylen. — Eine Mischung aus 15 (Teilen) polymerisiertem Isobutylen, 15 Guttapercha, 15 Kautschuklack u. 5 S wird zum Verkleben von Werkstoffen aller Art verwendet. — Zum Imprägnieren von Papier verwendet man eine Mischung aus 1 polymerisiertem Isobutylen, 5 Paraffin u. 10 Lösungsm. Zum Imprägnieren von Schuhsohlen verwendet man eine erwärmte Mischung aus 10 polymerisiertem Isobutylen, 40 Stearin u. 50 Paraffin. (**F. P. 775 306** vom 3/7. 1934, ausg. 26/12. 1934. D. Prior. 8/7. 1933.) SEIZ.

Soc. Nobel Française, Frankreich, *Verleimen von Holz.* Als Klebstoff verwendet man eine alkoh. Lsg. eines Harnstoff-Formaldehydkondensationsprod., das durch Kondensation von 40 (Mol) Harnstoff u. 80 HCHO in Ggw. von 1—5 p-Toluolsulfamid bei $p_H = 7$, nachfolgenden Zusatz von NH_3 oder sekundären Aminen u. Einstellen der alkoh. Lsg. mit Säuren auf $p_H = 5$ hergestellt wird. Die Verleimung kann durch Auftragen der Klebstofflsg. oder mittels einer Trägerfolie, die durch Tränken von dünnen Papierfolien mit der alkoh. Kunstharzlsg. u. nachfolgendem Trocknen erhalten wird, bei 110—125° u. einem Druck von 10—25 kg/qcm ausgeführt werden. (**F. P. 775 923** vom 6/10. 1933, ausg. 12/1. 1935.) SEIZ.

John S. Hipple, Temple, Pa., V. St. A., *Plastische Füllmasse für Fugen*, die der Ausdehnung durch Temp.-Einflüsse unterliegen, enthaltend das Rk.-Prod. etwa gleicher Teile von Pflanzen-, trocknendem Öl u. einem Vulkanisationsmittel, untergeordnete Mengen von Harz, SiO_2 u. etwa 3% eines geblasenen Asphalts. — Z. B. finden 8 (Teile) Baumwollsamenöl, 8 Leinöl, 8 S, 4 Harz, 4 Füllstoffe, wie SiO_2, Clay, Talkum u. 1 geblasenes Petroleumpech Verwendung. — Die M. bewahrt ihre Plastizität, ihren Zusammenhang usw. bei Tempp. zwischen 0° u. 200° F. (**A. P. 1987530** vom 17/3. 1931, ausg. 8/1. 1935.) SCHREIBER.

Philipp Carey Mfg. Co., Oh., übert. von: **Albert C. Fischer**, Chicago, Ill., V. St. A., *Fugendichtungsmittel*, bestehend aus einer Mischung aus 5 (Teilen) polymerisiertem Chinaholzöl, 85 Asphalt u. 10 feinverteilten Faserstoffen, wie Cocos-, Sisal- oder Flachsfasern. (**A. P. 1 982 506** vom 21/12. 1925, ausg. 27/11. 1934.) SEIZ.

Stanco, Inc., Del., übert. von: **Carl Winning** und **John B. Tuttle**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Dichtungsmittel für Wasserbehälter*, bestehend aus einer Mischung aus 4 (Teilen) Papierbrei, 5 Flachssamenmehl, 200 W. u. 1 Phenol. (**A. P. 1 988 764** vom 22/1. 1932, ausg. 22/1. 1935.) SEIZ.

XXIV. Photographie.

J. H. Webb, *Einfluß der Temperatur auf die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz bei der photographischen Exposition.* An verschiedenen Emulsionen wird der Einfluß der Temp. auf die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz an Hand von (log $J\,t$/log J)-Kurven (vgl. C. **1933**. II. 3799) untersucht. Temp.-Variation von +50° bis —75°. Der Einfluß der Temp. auf die Empfindlichkeit ist in starkem Maße von der Intensität der Exposition abhängig. Bei sehr geringer Intensität kann die Empfindlichkeit durch

Temp.-Erniedrigung wesentlich erhöht werden. Verss. bei verschiedenen Wellenlängen (3650, 4360, 5460 Å) bestätigen (vgl. l. c.), daß die allgemeine Gestalt der Reziprozitätskurve von der Wellenlänge unabhängig ist, zeigen jedoch einen geringen Effekt auf die Temp.-Abhängigkeit, der durch Unterschiede in der Absorption gedeutet werden kann. Die Analyse der experimentellen Daten führt zu einer Zerlegung der Kurven in zwei Komponenten, die auf zwei verschiedene Wege der Ausnutzung der absorbierten Energie hinzuweisen scheint. Die mathemat. Formulierung führt zur Gleichung von KRON-HALM. (Sci. Ind. photogr. [2] **6**. 41—49, 81—87. März 1935. Kodak, Comm. No. 538.) LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Ausbleichbilder durch diffuse Nachbelichtung.* Aus Entkeimungs- u. Keimisolierungsverss. folgt, daß nicht vorwiegend die von außen her chem. angreifbaren Reifungskeime für die C. **1935**. I. 2634 beschriebenen Ausbleichrkk. verantwortlich zu machen sind, daß vielmehr die Innenkeime ausschlaggebend sind. — Verss., die einen sehr starken Rückgang der Empfindlichkeit mit Desensibilisatoren u. KBr behandelter Platten nach diffuser Belichtung hinter Farbfiltern ergeben, lassen sich auch nur durch die Annahme einer Zerstörung von Reifungskeimen erklären. — Durch Verwendung von AgJ lassen sich die Vers.-Bedingungen vereinfachen, da dieses ohne jede Imprägnierung mit Fremdkörpern Umkehrbilder liefert, wenn man auf eine Skalenbelichtung eine diffuse Nachbelichtung folgen läßt. Bei den AgJ-Schichten ist die Umkehr darauf zurückzuführen, daß die Reifungskeime bei der Skalenbelichtung wenn auch nicht zerstört, so doch durch den bei AgJ leicht auftretenden solarisationsähnlichen Regressionsvorgang an der Kornoberfläche unwirksam gemacht werden. Bei der diffusen Nachbelichtung unter Innehaltung einer bestimmten Lichtintensität macht sich dann die größere Lichtempfindlichkeit der ursprünglichen Schicht geltend, die dem Bildgrunde eine größere Schwärzung verleihen kann als wenigstens einem Teile der Belichtungsskala. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **33**. 266—72. März 1935. Jena, Univ., Inst. f. angew. Optik.) LESZYNSKI.

Lüppo-Cramer, *Bildumkehrungen durch diffuse Nachbelichtung.* Es werden zusammenfassend die verschiedenen Umkehrungserscheinungen durch diffuse Nachbelichtung behandelt: die Umkehrung an mit desensibilisierenden Farbstoffen u. Bromsalz imprägnierten AgBr-Schichten (vgl. C. **1935**. I. 2634), die Umkehrung an AgJ-Schichten (vgl. vorst. Ref.), die z. B. beim Farbrasterverf. übliche Umkehr-Entw., der SABATIER-Effekt u. der ALBERT-Effekt. (Photogr. Korresp. **71**. 33—35. März 1935. Jena, Univ., Inst. f. angewandte Optik.) LESZYNSKI.

H. Mendel, *Die Gelatine in der photographischen Industrie.* (Kunstdünger u. Leim **31**. 138—40. 241—45. 275—78. 328—32. 364—65. 1934.) LESZYNSKI.

A. J. Bull, *Über additive Dreifarbenphotographie.* Übersicht über die bisherigen Methoden der additiven Dreifarbenphotographie mit Wiedergabe farbiger Mikrophotographien der verwendeten Farbraster u. Besprechung der theoret. Grundlagen. Vf. u. A. C. JOLLEY fanden, daß Mischungen aus Licht der Wellenlängen 640 mμ, 532 mμ u. 464 mμ zur Erzeugung aller natürlichen Farben geeignet sind. (Photographic J. **75** (N. S. 59). 67—71. Febr. 1935.) ROEDERER.

J. E. de Langhe, *Die Theorie der idealen Farbenempfindlichkeit photographischer Aufnahmematerialien.* Vf. ergänzt seine früher (C. **1934**. II. 1721) mitgeteilte Theorie der idealen Farbenempfindlichkeit u. des idealen Korrektionsfilters. Die Idealgleichungen der charakterist. Kurve u. des Filters bleiben dabei der äußeren Form nach ungeändert. Die Theorie von ARENS u. EGGERT u. a. kann mit den Ergebnissen des Vf. nicht in Einklang gebracht werden. (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **33**. 205—11. Jan. 1935. Antwerpen.) ROEDERER.

Robert M. Fanstone, *Bildschärfe in Farbenplatten.* Diskussion verschiedener Ursachen für die im Vergleich zu n. Negativen verminderte Schärfe in Farbenplatten (Linseneigg., Achromasie, Vorsatzfilter). (Brit. J. Photogr. **82**. 51—52. 25/1. 1935.) ROEDERER.

Martin Biltz, *Bestimmung der Lichtempfindlichkeit photographischer Negativschichten nach Din 4512.* Ausführliche Beschreibung des „DIN-Verf." (vgl. C. **1934**. I. 1435. II. 1408). (Arch. techn. Mess. **5**. T. 8. 4 Seiten [V. 434—6]. 31/1. 1935. Wolfen, I.-G. Farbenindustrie A.-G.) ROEDERER.

Verantwortlich: Dr. M. Pflücke, Berlin. — Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35
Printed in Germany DA. I. Vj. 1935: 2912 Druck von Metzger & Wittig in Leipzig