

# Chemisches Zentralblatt.

1935 Band II.

Nr. 12.

18. September.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Lawrence P. Eblin**, *Versuche über das chemische Gleichgewicht für Anfänger*. Zusammenstellung verschiedener Verss. u. Prüfungsfragen. (J. chem. Educat. **12**. 324—25. Juli 1935. Columbus, Ohio, The Ohio State Univ.) REUSCH.

**T. E. Phipps, M. L. Spealman und T. G. Cooke**, *Ein Versuch über das chemische Gleichgewicht für Studenten der physikalischen Chemie*. Vff. beschreiben eine Apparatur zur Best. des  $N_2O_4$ -Gleichgewichtes unter Verwendung eines einfachen Glasmanometers (nach dem Sichelprinzip). Versuchsordnung u. ausführliche Arbeitsanweisung im Original. (J. chem. Educat. **12**. 318—21. Juli 1935. Urbana, Illinois, Univ. of Illinois.) REUSCH.

**T. E. Phipps, M. L. Spealman und T. G. Cooke**, *Ein Glasmanometer zum Laboratoriumsgebrauch für Studenten der physikalischen Chemie*. Die Selbstherst. eines einfachen, in der vorst. ref. Arbeit benutzten Glasmanometers wird beschrieben. Man bläst an ein Glasrohr eine dünne Kugel, die dann etwas ausgezogen u. einseitig erhitzt wird, bis sie sichelförmige Gestalt annimmt; die Spitze wird mit einem langen Zeiger versehen. (J. chem. Educat. **12**. 321—23. Juli 1935.) REUSCH.

**C. W. Bennett**, *Aufstellung von Gleichungen durch die Methode des Valenzwechsels*. Eine ausführliche Angabe aller Gedankengänge für den Anfänger bei der vollständigen Aufstellung einer Rk.-Gleichung bei bekannten Rk.-Prodd. unter Benutzung der Methode des Wechsels der Valenzen bei Oxydation u. Red. Sie führt nicht zu Schwierigkeiten bei nichtpolaren Verb. wie die Methode, die Valenzänderung durch die Aufnahme oder Abgabe von Elektronen zu ersetzen. (J. chem. Educat. **12**. 189—92. April 1935. Macomb, West-Illinois Teachers College.) HUTH.

**G. Rumer und J. Syrkin**, *Eine Bemerkung über den Valenzwechsel*. Vff. versuchen, die für leichte Atome gültige Theorie der Spinvalenz auf die Halogenide einiger schwerer Elemente zu übertragen. Nach dieser Theorie kann sich die Wertigkeit eines Atoms nur sprunghaft um 2 Einheiten ändern. Die hierzu erforderlichen Anregungsenergien der beteiligten Atome werden aus spektroskop. Daten für die entsprechenden Elektronenübergänge tabellar. zusammengestellt. In einigen Fällen ( $TiCl$ ,  $TiBr$ ,  $InCl$ ,  $AlCl$  u.  $SnCl$ ), bei denen die Bildungsenergie der Verb. ermittelt worden ist, ergibt sich diese größer als die Anregungsenergie. Hierdurch wird das Auftreten der höheren Valenz ermöglicht. Bei  $TlJ$  sind die beiden Energien fast gleich. In diesem Umstande liegt möglicherweise die Erklärung dafür, daß Thalliumtrijodid als  $TlJ_3$  u.  $TlJ \cdot J_2$  existieren kann, wobei im letzten Falle die Polarisationskräfte zwischen  $TlJ$  u.  $J_2$  eine wichtige Rolle spielen müssen. Bei  $Al$  übertrifft die Bindungsenergie der beiden  $Cl$ -Atome die Anregungsenergie des  $Al$  so stark, daß sich sofort  $AlCl_3$  bildet. (Acta physicochim. U. R. S. S. **1**. 53—55. 1934. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chem.) ZEISE.

**William A. Noyes**, *Die Elektronentheorie von Lewis und Kossel*. Histor. Bemerkungen. (Science, New York. [N. S.] **81**. 628—29. 28/6. 1935. Illinois, Univ.) LESZ.

**Gunnar Hägg**, *Der glasige Zustand*. Vf. spricht sich zunächst gegen die allgemeine Gültigkeit der Theorie von ZACHARIASEN aus (vgl. C. 1933. I. 1563) u. stellt dann einige Überlegungen über die möglichen Ursachen der Unterkühlungstendenz an. Eine wichtige Ursache dieser Tendenz scheint das Vorhandensein von großen oder unregelmäßigen Atomgruppen in der Schmelze darzustellen. Wenn diese Gruppen wegen ihrer Größe oder ihrer unregelmäßigen Gestalt sich nur schwierig in das Krystallgitter einbauen lassen, u. wenn andererseits die Bindungskräfte innerhalb der Gruppen so stark sind, daß ein schneller Zerfall der Gruppen ausgeschlossen ist, dann wird die Schmelze zur Unterkühlung u. Glasbildg. neigen. Die Tendenz zur Glasbildg. wird um so größer sein, je größer oder unregelmäßiger die Gruppen sind; sie wird besonders groß, wenn die Gruppen in ein oder zwei Dimensionen unbegrenzt sind. Bei den aus Oxyden von Metalloiden oder den entsprechenden Säuren oder Salzen bestehenden

anorgan. Gläsern wird die Bldg. großer oder unregelmäßiger Gruppen durch die starke Tendenz der Metalloide verursacht, Sauerstoff in bestimmter Weise zu koordinieren. Wenn die Zahl der verfügbaren O-Atome kleiner ist, als für die Bldg. diskreter polyedr. Gruppen mit bestimmter Koordination erforderlich ist, dann werden die (unvollständigen) Gruppen sich miteinander verbinden, wobei gewisse O-Atome zwei verschiedenen Gruppen gemeinsam angehören. Die entstehenden größeren Gruppen verzögern die Krystallisation u. bewirken die Bldg. von Gläsern. (J. chem. Physics 3. 42—49. Jan. 1935. Stockholm, Inst. f. allg. u. anorgan. Chemie d. Univ.) SKALIKS.

**W. H. Zachariasen**, *Der glasige Zustand*. Vf. steht auf dem Standpunkt, daß die Bedingungen, die HÄGG für den Übergang einer Schmelze in den glasigen Zustand als erforderlich hält (vgl. vorst. Ref.), zu allgemein gefaßt sind. (J. chem. Physics 3. 162—63. März 1935. Chicago, Univ.) GOTTFRIED.

**Gunnar Hägg**, *Der glasige Zustand*. Kurze Erwiderung an ZACHARIASEN (vgl. vorst. Ref.). (J. chem. Physics 3. 363—64. Juni 1935. Stockholm, Inst. f. allgem. u. anorgan. Chem., Univ.) GOTTFRIED.

**Marc Antoine Foëx**, *Anwendung der elektrischen Leitfähigkeit auf die Untersuchung der Abscheidungen in geschmolzenen Gläsern*. (Vgl. BILLY u. FOËX, C. 1935. I. 1287.) Vf. bestimmt die Leitfähigkeit geschmolzener Gläser, um aus der Veränderung derselben die Eigg. der Gläser zu erkennen. Es werden die Lsgg. von  $B_2O_3$  mit wechselnden Mengen CaO untersucht u. die Ergebnisse graph. dargestellt. Unterhalb 1,2 Mol CaO existiert eine homogene Fl., oberhalb 1,2 Mol zwei Fl.-Schichten u. von 39 Mol CaO ab wieder eine homogen gewordene Phase, die sich an CaO weiter anreichert. Es wird die Abscheidung von Wolframoxyd aus den Lsgg. von 100 Mol  $B_2O_3$  + 10 Mol  $WO_3$  durch Zusatz von PbO bei  $1100^\circ$  bestimmt u. in analoger Weise die PbO-Abscheidung aus PbO- $B_2O_3$ -Gemischen durch Zusatz von  $WO_3$ . Bei Zusatz von ca. 20 Mol  $WO_3$  ist die Abscheidung des PbO fast quantitativ. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 200. 1100—1103. 25/3. 1935.) GAEDE.

**W. Feitknecht**, *Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle*. (8. Mitt. über basische Salze.) I. *Allgemeine Gesichtspunkte*. (7. vgl. C. 1935. I. 2128.) Als Beginn einer Reihe systemat. Unterr. über die bas. Salze des Co, Ni u. Cd gibt Vf. die allgemeinen Gesichtspunkte wieder, die zu einer vollständigen Beschreibung u. Charakterisierung dieser Stoffe führen, die auf den Besonderheiten der Chemie der bas. Salze aufgebaut sind u. sich nach Vf. auch bei der Behandlung anderer, vor allem komplizierter gebauter wl. Stoffe als ausschlaggebend erweisen dürften. Die untersuchten bas. Verbb. des Co, Ni u. Cd sind dabei als Musterbeispiele sowohl in genet. als auch morpholog. Stoffbetrachtung besonders geeignet, weil sich zwischen Bildungsvorgang, Form u. Konst. einfache Beziehungen ergeben. — Wesentlich für die Betrachtung der bas. Salze zweiwertiger Metalle sind: 1. Chem. Gesichtspunkte: die chem. Zus., Einheitlichkeit der analysierten Präparate, bestätigt durch Prüfung mit dem Mikroskop oder noch besser durch Röntgenanalyse nach DEBYE-SCHERRER. — 2. Physikal.-chem. Gesichtspunkte: die sich ausbildenden Gleichgewichte, die Ermittlung der Gleichgewichtskonzz., das Auftreten von stabilen bzw. metastabilen Verbb., wobei besonders zu beachten ist, daß letztere oftmals besonders lange, unter Umständen unbegrenzt haltbar sind. Durch physikal.-chem. Methoden sollte es auch möglich sein, die Energieverhältnisse u. Unterschiede der verschiedenen Formen festzustellen. — 3. Genet. u. morpholog. Gesichtspunkte: Die verschiedenen Formen, in denen die bas. Verbb. der Metalle vorkommen können, sind häufig bedingt durch die voneinander abweichende Darst.-Art, die chem. Natur des betreffenden Fällungsreagenses, die Temp., die Geschwindigkeit der Fällung, die Reihenfolge der Fällung, die Konz., durch die Möglichkeit polymorpher Umwandlungen. Die Größe u. der Habitus der Verbb. von der Möglichkeit der Ausbildung, der Zusammenlagerung usw. Sehr häufig beobachtet man nach Vf. somatoide Bildungsformen. Zu den Unterr. der genet. u. morpholog. Beziehungen sind besonders die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen geeignet. Je nach Auftreten u. Ausbildung der Reflexe lassen sie Schlüsse auf Krystallgröße, Ordnungsgrad bzw. Fehlordnung des Gitters, Unterschiede im Feinbau, in der stöchiometr. Zus. zu. — 4. Strukturelle u. krystalchem. Gesichtspunkte: Durch die Anordnung bzw. Verschiedenheit eines Teiles der Linien lassen sich wichtige Schlüsse auf die Ausbildung bestimmter Netzebenen, Gitteranordnungen (es sei nur an das Auftreten der sogenannten Hydroxylringe erinnert) usw. ziehen. Die Röntgenogramme sind wie Vf. weiter zeigt, ein gutes Erkennungsmittel, um zu entscheiden, ob im Krystall enthaltenes W. fest gebunden oder nur angelagert ist. — Eine eingehende Unters. u.

Anwendung der in dieser Arbeit allgemein wiedergegebenen Gesichtspunkte auf bestimmte Salze 2-wertiger Metalle ergeben die folgenden Veröffentlichungen (vgl. nachst. Ref.). (Helv. chim. Acta 18. 28—40. 1/2. 1935. Bern, Univ., Chem. Inst.) E. HOFF.

**W. Feitknecht und G. Fischer, Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle. II. Über basische Kobaltsulfate. 9. Mitt. über basische Salze.** (8. vgl. vorst. Ref.) Die bas. Sulfate des Co werden nach chem., physikal.-chem., genet.-morpholog. u. kristalchem. Gesichtspunkten untersucht. Es wird die Existenz zweier Verb. festgestellt. Die eine davon ist blau, die andere hellviolett gefärbt. — 1. Das blaue, bas. Co-Sulfat tritt je nach der Darst.-Art in vielen verschiedenen Bldg.-Formen auf, die sich im Grad der Ordnung u. häufig auch im Feinbau unterscheiden. Es hat ein sehr geringes Krystallisationsvermögen, ist deshalb meistens hochdispers u. kann nur bei sehr langsamer Bldg. bei erhöhter Temp. in mkr. sichtbaren Blättchen hexagonaler Symmetrie erhalten werden. Es besitzt ein Schichtengitter, bei dem Schichten von Hydroxyd mit Schichten von Salz abwechseln. Bei rascher Bldg. besitzt es ein sehr unvollkommenes Gitter, bei dem nur die Hydroxydschichten regelmäßig ausgebaut sind u. einen annähernd konstanten Abstand haben. Von dieser Form zu der gut kristallisierten führt ein fast kontinuierlicher Übergang. — Die Zus. ist stets ziemlich genau  $1 \text{ CoSO}_4 \cdot 3 \text{ Co(OH)}_2$ . Der W.-Geh. schwankt je nach dem Grade der Trocknung, beträgt aber häufig 4 Mol. Dieses Hydratwasser ist zeolithartig gebunden. — In Co-Sulfatlg. ist das blaue bas. Salz bis zu einer Konz. von rund  $10^{-2}$ -mol. stabil, es wird aber durch W. nur sehr langsam hydrolysiert. Die Beständigkeit nimmt mit steigender Temp. nur wenig ab. — In konz. Co-Sulfatlgg. wandelt sich das blaue Salz rasch in das hellviolette um. Die Umsetzung ist in verd. Lsgg. stark gehemmt u. deshalb konnte von Vff. die Konz., bei der blaues u. hellviolettes Salz miteinander im Gleichgewicht stehen, nicht festgelegt werden. — 2. Das violette bas. Sulfat kristallisiert rhomb. oder monoklin u. tritt stets in charakterist. Aggregationsformen auf. Es besitzt ein Schichtengitter. Die Zus. entspricht der Formel  $2 \text{ CoSO}_4 \cdot 3 \text{ Co(OH)}_2 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ . — Das Hydratwasser wird bei höherer Temp. zeolithartig abgegeben, dabei ändert das Salz seine Farbe u. wird blau. Die Ordnung der Zwischenschichten wird zerstört u. der Abstand der Hydroxydschichten wird verringert. Bei der Wiederaufnahme von W. wird die Abstandsverringering der Hydroxydschichten rückgängig gemacht, doch bleibt die Farbe des Salzes blau u. der Bau der Zwischenschichten gestört. — 3. Bei der Hydrolyse von Co-Sulfatlgg. mit Harnstoff entstehen carbonathaltige Prodd., die als gemischtbas. Carbonatsulfate aufzufassen sind. In  $\text{CO}_2$ -armen Lsgg. bilden sich blaue Verb. mit einem gut ausgebildeten Schichtengitter, bei dem ein Teil des Sulfats durch Carbonat ersetzt ist. Aus  $\text{CO}_2$ -reichen Lsgg. scheiden sich stark sulfathaltige Carbonate aus, die ein sehr unvollkommen gebautes Schichtengitter besitzen. Die isomorphe Ersetzbarkeit von Sulfat durch Carbonat steht in enger Beziehung zum Schichtenbau der bas. Salze. (Helv. chim. Acta 18. 40—60. 1/2. 1935. Bern, Univ., Chem. Inst.) E. HOFFMANN.

**W. Feitknecht und G. Fischer, Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle. III. Über basische Kobaltchloride. 10. Mitt. über basische Salze.** (9. vgl. vorst. Ref.) Die nach den gleichen Gesichtspunkten, wie in vorst. Ref. angegeben, durchgeführte Unters. der bas. Chloride des Co ergab nach Vff., daß in dem berücksichtigten Konz.-Gebiet, d. h. bis zu 1,5-mol., sich 2 verschiedene bas. Salze bilden können, ein grünes u. ein rosafarbiges. — 1. Das grüne bas. Chlorid ist bei allen Konz. unbeständig u. kann nur beim unvollständigen Fällen von Co-Chloridlg. mit Lauge erhalten werden. Beim Zutropfen der Lauge tritt intermediär zum Teil blaues Hydroxyd auf, das sich in der Chloridlg. sofort in grünes bas. Salz umwandelt. Beim Zufügen überschüssiger Lauge wird das frischgefällte bas. Chlorid rasch in blaues Hydroxyd umgewandelt, das weiter in das rosafarbige Hydroxyd übergeht. Die beobachteten Farben sind im wesentlichen Mischfarben der 3 verschieden gefärbten Verb. u. nur in untergeordnetem Maße von Farbeffekten, die durch die Kleinheit der Teilchen verursacht sind, beeinflusst. — Bei Zimmertemp. ist es in Lsgg. konzentrierter als  $3,5 \cdot 10^{-2}$ -mol., beständiger als Hydroxyd, aber unbeständiger als das rosafarbige bas. Chlorid. Trotzdem ist es, in geeigneter Weise hergestellt, unbegrenzt lange haltbar. Für die Haltbarkeit ist vor allem die morpholog. Beschaffenheit maßgebend. Es kann ferner chem., z. B. durch  $\text{O}_2$  stabilisiert werden. — Die Zus. ist nicht ganz konstant, entspricht aber ungefähr der „Idealformel“  $\text{CoCl(OH)} \cdot 4 \text{ Co(OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ . — Das Röntgendiagramm läßt sich hexagonal resp. rhomboedr. indizieren. Im ersten Falle erhält man eine Zelle mit folgenden Dimensionen:  $a = 3,15 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,4 \text{ \AA}$ ,  $V_{\text{EL}} = 210 \text{ \AA}^3$ .

Diese Zelle enthält  $\frac{3}{4}$  des Formelgewichts. Die Dimensionen der rhomboedr. Zelle sind:  $a_{rh.} = 8,35 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 21^\circ 52'$ ,  $V_{EL} = 70 \text{ \AA}^3$ . Die so definierte Elementarzelle enthält nur  $\frac{1}{4}$  des Formelgewichts. — Dieser röntgenograph. Befund ist in Übereinstimmung mit dem folgenden Strukturmodell: Schichten von der gleichen Struktur wie beim Hydroxyd u. mit einem um  $0,02 \text{ \AA}$  kleineren  $\alpha$  sind im Abstand von  $8,13 \text{ \AA}$  in rhomboedr. Weise übereinandergeschichtet. In dem zwischen den Hydroxydschichten freibleibenden Zwischenraum von ca.  $3,45 \text{ \AA}$  ist das Co-Chlorid, das überschüssige Hydroxyd u. W. in statist. Verteilung eingelagert. — 2. Die Umwandlung des grünen in das rosafarbige bas. Chlorid ist eine typ. topochem. Rk. Sie ist stark durch die morpholog. Beschaffenheit des Ausgangsmaterials beeinflusst u. beginnt erst nach einer längeren Induktionsperiode. Der Rk.-Ablauf läßt sich deuten, wenn angenommen wird, daß in den Zwischenschichten Hydroxylionen durch Chlorionen ausgetauscht werden, bis das Gitter instabil wird, zusammenbricht u. in das Gitter des rosafarbigem Prod. übergeht. — 3. Das rosafarbige bas. Chlorid entsteht direkt bei der Hydrolyse mit langsam wirkenden Reagenzien oder beim Altern von grünem bas. Salz. — Die Konz. des Gleichgewichts mit Hydroxyd ist fast gleich wie beim grünen bas. Salz, nämlich  $3,6 \cdot 10^{-2}$ -mol. — Die Zus. ist  $\text{CoCl}_2 \cdot 3 \text{ Co(OH)}_2$ . Das zuweilen beobachtete W. ist nur adsorptiv gebunden. — Man erhält, nach Vff., für das zuletzt beschriebene bas. Salz ein charakterist. Röntgendiagramm, dessen Auswertung jedoch bis jetzt noch nicht gelungen ist. Reflexe, die als Hydroxydringe gedeutet werden könnten, fehlen. (Helv. chim. Acta 18. 555—69. 2/5. 1935. Bern, Univ., Chem. Inst.) E. HOFF.

**A. Smits**, *Innere Gleichgewichte in den festen Phasen*. III. (II. vgl. C. 1935. I. 848.) Gegenüber JUSTI u. VON LAUE (C. 1935. I. 347) u. EUCKEN hält Vf. seine Ansicht aufrecht, daß heterogene Umwandlungen anderer als erster Art noch nicht sichergestellt sind. Unreinheit der Substanz, nicht-stat. Arbeitsweise können zu falschen Schlüssen führen. Die Fälle  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u.  $\text{CH}_4$  werden diskutiert: bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  liegt eine heterogene Umwandlung mit homogener Vorbereitung vor, bei  $\text{CH}_4$  eine homogene, soweit man es bis jetzt beurteilen kann. In betreff Vorhersagungen weist Vf. auf seine früheren Veröffentlichungen hin. Auf Analogien zwischen dem krit. u. überkrit. Gebiet u. Umwandlungen wird hingewiesen. Der Einfluß von Zusätzen zu dem sich umwandelnden Stoff wird an der Hand zahlreicher Kurven diskutiert: bei der Interpretation der Resultate an nicht ganz reinen Stoffen ist höchste Vorsicht geboten. Nur neue Verss. mit ganz reinen Stoffen nach der stat. Methode können Aufklärung schaffen. (Physik. Z. 36. 367—71. 15/5. 1935. Amsterdam, Univ., Lab. f. allgem. u. anorgan. Chem.) W. A. ROTH.

**Ludwig Graf**, *Kinetik und Mechanismus der allotropen Umwandlung im System Palladium-Kupfer*. (Röntgenographische Untersuchung an Einkristallen mit 40 bis 50 Atomprozent Pd.) Der Verlauf der allotropen Umwandlung im System Pd-Cu wurde an 40—50 Atom-% Pd enthaltenden Einkristallen hinsichtlich der Kinetik u. des Umwandlungsmechanismus röntgenograph. u. mkr. untersucht. Es ergab sich eine zweiphasige (wachstumsmäßige) Umwandlung, wobei der  $\beta$ -Einkristall in ein vielkrystallines Gefüge, jedoch mit einer gewissen Umwandlungstextur zerfällt. Die Umwandlungstextur wurde eingehend untersucht, u. es wurde folgende exakte geometr. Beziehung zwischen der  $\beta$ - u.  $\alpha$ -Phase aufgefunden:  $[3 \ 1 \ 1]_\alpha$  parallel  $[1 \ 0 \ 0]_\beta$  u.  $(0 \ 0 \ 1)_\alpha$  parallel  $(1 \ 1 \ 3)_\beta$ , mit 24-facher Lagenmannigfaltigkeit. Auf Grund dieser exakten geometr. Beziehung muß angenommen werden, daß der Zerfall des  $\beta$ -Kristalls von ganz bestimmten, nämlich den energet. labilsten Ebenen ausgeht, u. daß sich aus den freigeordneten Atomen bestimmte Ebenen der  $\alpha$ -Kristalle in orientierter Lage zum  $\beta$ -Kristall aufbauen (ähnlich den Verhältnissen bei heteropolaren Kristallen); es läßt sich jedoch über diese Ebenen u. über den Ab- u. Aufbau der Kristalle aus vorliegenden Unters. noch nichts Eindeutiges entnehmen. (Physik. Z. 36. 489—98. 15/7. 1935. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) SKALIKS.

**Friedrich Weibke** und **Hans Eggers**, *Das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Indium*. Es wird eine Darst. des Cu-In-Zustandsschaubildes nach therm., mikroskop. u. röntgenograph. Befunden gegeben. Der F. des In wurde bei  $155,4^\circ$  gefunden (durch Aufnahme von Abkühlungs- u. Erhitzungskurven mit geeichtem Thermometer), also  $1^\circ$  tiefer als von ROTH, MEYER u. ZEUNER, C. 1933. II. 3105, angegeben. 7 Kristallarten konnten unterschieden werden:  $\alpha$ : feste Lsg. von In in Cu, Sättigungsgrenze bei  $715^\circ 16,0\%$ , bei  $574^\circ 19,2\%$ , bei  $20^\circ 6,5\%$  In; Cu-Gitter durch In-Zusatz aufgeweitet.  $\beta$ : Bereich oberhalb  $574^\circ$  (etwa  $32\%$  In), bei  $574^\circ$  eutektoider Zerfall in  $\alpha + \delta$ ; Gitter der abgeschreckten Legierung wahrscheinlich Überstruktur des kub. raumzentrierten

Würfels.  $\gamma$ : nicht abschreckbar, beständig nur oberhalb 630 bzw. 616°. Homogenitätsbereich etwa 3% bei 43% In.  $\delta$ : kub. Gitter, von 42,3—44,5% In bei Zimmertemp. beständig (ähnlich  $\gamma$ -Messing).  $\varepsilon$ : schmales Homogenitätsgebiet bei 45% In. Beständig nur bei hohen Temp., eutektoider Zerfall bei 615° in  $\delta + \eta'$ .  $\eta$ : Cu<sub>2</sub>In (?), von 46,7 bis 53,5% bei Zimmertemp. beständig, bei 389°  $\eta \rightarrow \eta'$ .  $\varphi$ : sehr schmales Homogenitätsgebiet von 55,3—55,9% In bei Zimmertemp. — Ähnlichkeit im Zustandschaubild u. in Eigg. zwischen den Legierungen des Cu mit In, Ga, Zn, Sn u. Al. Bei Cu-In wechselt die Farbe im  $\alpha$ -Gebiet von der des reinen Cu über Bronzetöne [5—10% In] zu der des Messings über [18% In]. ( $\alpha + \delta$ )-Legierungen hellen mit steigendem  $\delta$ -Geh. zu hellgelb auf. In erhöht Härte des Cu. Möglicherweise Ausscheidungshärtung beim Anlassen abgeschreckter  $\alpha$ -Legierungen.  $\delta$ , silberfarbig, sehr hart u. spröde.  $\eta$  ähnlich  $\delta$ .  $\varphi$ -Legierungen weich, leicht verformbar, Farbe ab 54% In mattgrau. (Z. anorgan. allg. Chem. 220. 273—92. 1934. Hannover, Techn. Hochschule, Inst. für anorgan. Chemie.)

GOLDBACH.

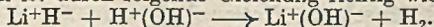
**Friedrich Weibke**, *Das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Gallium*. Darst. des Cu-Ga-Zustandschaubildes nach den Ergebnissen therm., mikrograph. u. röntgenograph. Unters. — Folgende Kristallarten wurden gefunden:  $\alpha$ : feste Lsg. von Ga in Cu, Sättigungsgrenze bei 970° 15,7%, bei 620° 20,8%, bei 20° 21,5%. Cu-Gitter durch Ga-Zusatz nur wenig aufgeweitet.  $\beta$ : Oberhalb 620° bei 26% Ga homogen, bei 620° eutektoider Zerfall in  $\alpha + \gamma$ , Formel Cu<sub>3</sub>Ga, kub. Gitter ( $\beta$ -Messing sehr ähnlich).  $\gamma$ : Nur oberhalb 489 bzw. 639° beständig, homogen von 31,3—38,1% Ga.  $\delta$ : Bei Zimmertemp. von 32,8—40,0% Ga homogen, bei höheren Temp. Bereich um 1% nach Cu-Seite verschoben, Gitter kub.,  $a = 8,710 \text{ \AA}$ . Formel Cu<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub>,  $\varepsilon'$  u.  $\varepsilon$ :  $\varepsilon'$  existiert bei 465—478° u. 45% Ga, bei 464 bzw. 467° Umwandlung in  $\varepsilon$ .  $\varepsilon$  u.  $\varepsilon'$  treten bei Zimmertemp. nicht auf.  $\varphi$ : Schmales Homogenitätsgebiet bei 57,5% Ga u. 20°.  $\varkappa$ : Ga mit wenig gel. Cu. — Cu-Ga-Legierungen den In-, Sn- u. Al-Bronzen u. Messingen sehr ähnlich. —  $\alpha$ -Legierungen mit 2—10% Ga bronzefarbig, bis zu 20% Ga messingfarbig, im ( $\alpha + \delta$ )-Gebiet hellgelbe Farbe. Innerhalb des  $\alpha$ -Gebiet erhöht Ga-Zusatz die Härte von Cu nur wenig.  $\delta$ -Kristallart sehr hart u. spröde. Deshalb auch ( $\alpha + \delta$ )-Legierungen hohe Festigkeit.  $\delta$ -Legierungen silberglänzend. ( $\delta + \varphi$ )-Legierungen matt silberfarben, von geringer Härte u. Sprödigkeit. Von 58% nähern sich die Eigg. denen des Ga. (Z. anorg. allg. Chem. 220. 293—311. 1934. Hannover, Techn. Hochschule, Inst. für anorgan. Chemie.)

GOLDBACH.

**Charles S. Barrett, Hermann F. Kaiser und Robert F. Mehl**, *Untersuchungen über die Widmanstättenstruktur*. VII. *Das System Kupfer-Silber*. (VI. vgl. C. 1935. II. 1080.) In Cu-reichen Cu-Ag-Legierungen entsteht Widmanstättenstruktur bei sehr langsamer Abkühlung. Die Ag-reiche Ausscheidung bildet sich dabei in Platten aus, die den {100}-Ebenen der Cu-reichen Grundmasse parallel liegen. In Ag-reichen Cu-Ag-Legierungen bildet die ausgeschiedene Phase eine perlitähnliche Anordnung unregelmäßiger Platten. Ist die Abkühlung sehr langsam, so entsteht auch hier Widmanstättengefüge, wobei die Cu-reiche Ausscheidung Platten parallel den {111}-Ebenen der Grundmasse bildet. Röntgenunterss. bestätigen die Identität in der Orientierung der Gitter der Grundmasse u. der ausgeschiedenen Phase, selbst wenn, wie bei den Ag-reichen Legierungen, die äußere Gefügeform perlit. ist. — Die bisherigen Theorien über Widmanstättenstrukturen geben für dieses Verh. keine Erklärung. — Nach dem Abschrecken u. Anlassen rekristallisieren zahlreiche Körner der Ag-reichen Legierungen in neuer Orientierung. Diese neue Orientierung entsteht aus der alten durch Drehung in zwei Richtungen von  $42^\circ \pm 5^\circ$  um die [100]-, [010]- u. [001]-Richtungen des ursprünglichen Gitters. Offenbar hängt die Rekristallisation mit der diskontinuierlichen Änderung der Gitterkonstanten während der Ausscheidung zusammen. (Metals Technol. 2. Nr. 1. Techn. Publ. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 595. 19 Seiten. Jan. 1935. Pittsburgh, Pa., CARNEGIE Institute of Technology, u. Anacostia, D. C., Naval Research Lab.)

GOLDBACH.

**J. Henrion**, *Die Hydrolyse von Alkalichloriden und die Natur der chemischen Bindung zwischen Wasserstoff und stark elektropositiven Metallen*. Die Hydrolyse von Alkali- u. Ca-Hydriden ist durch folgende Gleichung richtig wiedergegeben:



Daß kein atomarer Wasserstoff bei dieser Rk. vorübergehend entsteht, zeigt Vf., indem er die Hydrolyse von LiH, KH, NaH u. CaH<sub>2</sub> in Ggw. von Safranin T vornimmt. Dieser gelbe Farbstoff, der schon durch geringe Mengen atomaren Wasserstoffs entfärbt wird, zeigte bei keinem der Verss., die bis zu 30 Min. ausgedehnt wurden,

irgendwelche Farbveränderungen. Vf. gibt weiter an, daß man als Folge dieser Rk. die Bindung zwischen Wasserstoff u. stark elektropositiven Metallen wie Li, Na, K, Ca in erster Annäherung als ionogen zu bezeichnen habe, wobei Wasserstoff das Anion bildet. (Bull. Soc. chim. Belgique 44. 210—13. April 1935. Liège, Inst. Walthère Spring, Lab. f. Mineralchemie.)

E. HOFFMANN.

**A. K. Viček**, „Antagonismus“ und „Synergismus“ von Ionen bei heterogenem Gleichgewicht in flüssigen Systemen dreier Komponenten. Über zwei koexistierende Phasen. X. (IX. vgl. C. 1935. II. 318.) Die Kurven der Phasenbeziehungen in 0,5-mol. Lsgg. von 2 Salzen wurden in den Systemen *W.-Ä.-Aceton*, *W.-Ä.-A.*, *W.-Ä.-Essigsäure* u. *W.-Bzl.-Aceton* nach der in der VI. Mitt. (C. 1935. II. 318) beschriebenen Methode untersucht. Die erhaltenen Kurven wurden mit den für gleichstarke Lsgg. der einzelnen Salze bestimmten Kurven verglichen. Es wurde festgestellt, daß die Kurve der Mischung zweier Salze, von denen jedes den sogen. „bathovolumen“ Effekt zeigt, unterhalb der Kurven der Einzelsalze liegt (synerget. Effekt). Wenn von den untersuchten beiden Salzen eins den „bathovolumen“, das andere den „hypsovolumen“ Effekt bewirkt, dann liegt die Kurve der Mischung zwischen den Kurven der Einzelsalze (antagonist. Effekt). Diese Ergebnisse wurden mit Lsgg. der Salze NaCl, LiCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, NaBr, NaNO<sub>3</sub>, u. NaSCN bestätigt. (Chem. Obzr 10. 88—90. 1935.)

SKALIKS.

**John E. Ricci**, Das ternäre System Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaBrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. Die Möglichkeit eines sechsten Types, der sich bei der Entstehung fester Lösungen zwischen zwei Komponenten entsprechend der Roozeboomschen Klassifikation ausbildet. Von Vf. wird tabellar. das Ergebnis der Löslichkeitsbestst. für das System Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaBrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O bei 10, 25, 30, 37,5, 45 u. 52° wiedergegeben. Innerhalb dieses Temp.-Intervalls bilden die zwei Salze keine Doppelverb. Aus der graph. Wiedergabe der Zustandsverhältnisse ist zu ersehen, daß eine feste Lsg. zwischen wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NaBrO<sub>3</sub> entsteht. Die Zus. der festen Lsg. entspricht bei 37,5° minimal 2, maximal 10% NaBrO<sub>3</sub>, bei 52° minimal 2, maximal 19% NaBrO<sub>3</sub>. Es ist also bei allen Vers.-Temp. nur eine beschränkte Mischbarkeit vorhanden. Im binären System Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaBrO<sub>3</sub> existiert den Unters. zufolge nur eine einzige feste Lsg. im Gleichgewicht mit den reinen festen Komponenten. Außerdem ist für das System die teilweise Mischbarkeit der Komponenten charakterist. Dieser Zustandstyp läßt sich in die 5 bisher definierten Typen (nach ROOZEBOOM) nicht einordnen. Der vollständigen Einordnung in die 3 der nach ROOZEBOOM möglichen Typen mit völliger Mischbarkeit widerspricht hier die beschränkte Mischbarkeit; der Zuordnung zu den beiden anderen bisher bekannten Typen, die je ein Paar konjugierter fester Lsgg. aufweisen, steht hier das Auftreten von nur einer einzigen festen Lsg. entgegen, die im Gleichgewicht mit den reinen festen Komponenten steht. Vf. schlägt deshalb vor, die bekannten ROOZEBOOMSchen Typen durch einen 6. Typ zu erweitern, der folgendermaßen gek. ist: Unvollständige Mischbarkeit der Komponenten, kein Paar konjugierter fester Lsgg., sondern eine einzige begrenzte Phase fester Lsg., die im Gleichgewicht mit den reinen Komponenten steht. Vf. weist zum Schluß nach, daß gegen die Annahme eines solchen 6. Types zu den 5 nach ROOZEBOOM möglichen Typen weder thermodynam., noch atomtheoret., noch kinet. Einwände zu machen sind. (J. Amer. chem. Soc. 57. 805—10. 8/5. 1935. New York, N. Y., Univ., Chem. Abt.)

E. HOFFMANN.

**Arthur E. Hill** und **Nicholas S. Yanick**, Ternäre Systeme. XX. Calciumsulfat, Ammoniumsulfat und Wasser. (19. vgl. C. 1934. II. 3584.) Vff. bestimmen die Löslichkeiten verschiedener einfacher Salze u. Doppelsalze des Systems CaSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O zwischen 25 u. 100°. Hierhin gehören: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Gips CaSO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O, Syngenit CaSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 2 CaSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 CaSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O u. CaSO<sub>4</sub>. Sie unterscheiden sich stark durch die Geschwindigkeit ihrer Bldg. u. in der zur Gleichgewichtseinstellung notwendigen Zeit. Unter Anwendung der VAN'T HOFFSchen Verzögerungsregel ist es möglich, eine zusammenhängende Löslichkeitsisotherme zu bestimmen. Es werden 4 Stufen der Metastabilität gefunden. Die zur Gleichgewichtseinstellung notwendige Zeit variiert von 5 Min. bis zu mehreren Wochen. (J. Amer. chem. Soc. 57. 645—51. April 1935. New York City, Chem. Lab. of New York Univ.)

GAEDE.

**R. Nacken** und **R. Mosebach**, Untersuchungen am System CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Nach mikroskop. Verss. führt die Umsetzung zwischen Tricalciumsilicat u. W. zur Bldg. bestimmter Phasen, deren Zus. durch systemat. Löslichkeitsverss. ermittelt wurde. Zur Einstellung des Gleichgewichtes erwies sich 10-tägiges Schütteln von Tricalciumsilicat mit wechselnden Mengen W. als ausreichend. Je nach der angewandten W.

Menge bilden sich neue hydratisierte Bodenkörper der Zus.  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Es wird demnach das  $\text{CaO}$  nach u. nach durch  $\text{H}_2\text{O}$  ersetzt, während Kieselsäure nicht in Lsg. geht. Die Löslichkeit des  $\text{CaO}$  ist vom Verteilungszustand abhängig. (Z. anorg. allg. Chem. **223**. 161—73. 7/6. 1935. Frankfurt a. M., Mineralog.-Petrograph. Inst. d. Univ.) WEIBKE.

P. M. Ginnings und Mary Dees, *Ternäre Systeme: Wasser, Allylalkohol und Salze bei 25°*. Vff. berichten über Unters. an 10 verschiedenen ternären Systemen, deren eine Komponente immer  $\text{W.}$ , deren zweite Komponente immer Allylalkohol ist, während der dritte Teilnehmer an dem Dreistoffsystem aus einem anorgan. Salz gebildet wird. Die bei der Unters. verwandten Salze sind:  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ . Vers.-Temp. sind 20 u. 25°, letzterer Temp. gehören die meisten Vers. an. Aus den qualitativen u. quantitativen Daten ist zu ersehen, daß Allylalkohol viel schwerer auszusalzen ist als etwa Isopropanol oder n-Propanol. Zwischen den sowohl im alkoholreichen als auch im salzreichen Gebiet gefundenen Beziehungen dürfte nach Vff. folgendes Exponentialgesetz gelten:  $y = a + b(10)^{-cx}$ , wobei  $y =$  Gewichts-% Allylalkohol,  $x =$  Gewichts-% Salz bedeuten, während  $a$ ,  $b$  u.  $c$  willkürliche Konstante darstellen. Vff. geben tabellar. die Werte für die Konstanten  $a$ ,  $b$  u.  $c$  bei den verschiedenen Systemen für das alkoholreiche als auch für das salzreiche Gebiet wieder. (J. Amer. chem. Soc. **57**. 1038—40. 7/6. 1935. Greensboro, North Carolina, Coll., Chem. Abt.) E. HOFFMANN.

G. A. Korsheniowski, *Über einen universellen Ausdruck für physikalisch-chemische Grenzbeziehungen*. (Vgl. C. 1935. II. 1843.) Entsprechend der Beziehung zwischen Oberflächenspannung u. Konz. kann man allgemein die Beziehung zwischen Größen von analogem Verh. in die Form  $(Y_0 - y)/(y - Y_\infty) = K[X]_0^\infty$  kleiden. Als Beispiele behandelt Vf. die Abhängigkeit der Adsorption gasförmiger Stoffe von dem Druck nach  $A/(A_\infty - A) = 10^k P^n$  oder von der Temp. nach  $(A_0 - A)/(A - A_\infty) = kT^n$ , der Dampfspannung  $p$  von der Konz.:  $(p_0 - p)/p = KC$  bzw.  $(P_0 - p)/(p - P_\infty) = kC^n$ , ferner die Beziehung zwischen Viscosität  $\eta$  u. Konz. nach  $(\eta_0 - \eta)/(\eta - \eta_\infty) = 10^k (C_0/C_0)^n$ , zwischen Drehungswinkel u. Beobachtungsdauer, zwischen FF. homologer Reihen, Verteilung von Stoffen zwischen zwei Lösungsm. u. Zustandsgleichung der Gase. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 1321—31. 1934. Krassnodor, Russ. Inst. f. Tabakindustrie, Chem. Abt.) R. K. MÜLLER.

H. von Halban und H. Eisner, *Zur Kinetik schnell verlaufender Reaktionen*. I. Vff. teilen eine Versuchsanordnung zur Messung schnell verlaufender Rkk. nach der Strömungsmethode mit, bei der die Best. der Lichtabsorption in einer früher (Z. physik. Chem. **96** [1920]. 214) beschriebenen Einzellenanordnung erfolgt. Von verschiedenen anorgan. Rkk. war nur diejenige von  $\text{KJO}_3$  mit  $\text{KJ}$  einwandfrei zu verfolgen; als „knapp meßbar“ werden Vorgänge bezeichnet, bei denen nach  $1,5 \cdot 10^{-3}$  Sek. noch etwa 5% der Extinktion vorhanden ist. Auf Grund rechner. Überlegungen wird an dem experimentell untersuchten Beispiele der Vereinigung von *Dinitrobenzol* u. *Dimethylanilin* bzw. *Diäthylanilin* in alkoh. Lsg. festgestellt, daß es wenig aussichtsreich erscheint, durch Verkürzung der Meßzeit die Bldg. organ. Molekülverb. auf diesem Wege nachzuweisen, wie es von THIEL u. LOGEMANN (C. 1935. I. 2939) beabsichtigt ist. (Helv. chim. Acta **18**. 724—33. 1/7. 1935. Zürich, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) WEIBKE.

M. W. Poljakow, P. M. Stadnik, I. M. Malkin, A. G. Elkenbard und I. E. Neumark, *Zur Frage des Explosionsmechanismus von  $\text{H}_2 + \text{O}_2$* . IV. 2. (IV. 1. vgl. C. 1935. I. 3630.) Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bldg. bei Explosionen von  $\text{H}_2 - \text{O}_2$ -Gemischen in verschiedenen Verhältnis wird in einer Kugel u. in einem Zylinder bei verschiedenen Drucken bestimmt. In der empir. Beziehung  $a = k p/(k + p^2)$  ( $a =$  %  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bldg. im Verhältnis zum gebildeten  $\text{W.}$ ,  $p =$  Druck in mm) ist für die Konstante  $k$  bei den verschiedenen Verhältnissen von  $\text{H}_2 : \text{O}_2$  folgende Zahl einzusetzen: 4:1,  $k = 90$ ; 3:1,  $k = 60$ ; 2:1,  $k = 50$ ; 1:1,  $k = 30$ ; dies gilt für einen Zylinder von 80 cm Länge u. 35 cm Durchmesser. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 1464—69. 1934. Dnepropetrowsk, Inst. f. physikal. Chemie.) R. K. MÜLLER.

E. Rabinowitch und H. L. Lehmann, *Kinetik der Rekombination der Bromatome*. Vff. bestimmen durch eine direkte physikal. Methode die Rekombinationsgeschwindigkeit der Br-Atome. Es wird die Abnahme des molekularen Absorptionskoeff. des beleuchteten Dampfes gemessen. Es wird daraus das Gleichgewicht  $\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br} + \text{Br}$  im Licht berechnet. Da die Zerfallsgeschwindigkeit aus der Zahl der absorbierten Quanten bekannt ist, läßt sich die Rekombinationsgeschwindigkeit ebenfalls berechnen. Die opt. Anordnung beruht dabei auf dem Prinzip der Kompen-

sation zweier photoelektr. Ströme, wobei Intensitätsänderungen von 0,01% u. weniger gemessen werden können. Die Schwierigkeiten, die diese einfache Methode zeigt, sind die Kleinheit des durch die Lichtquelle erhaltenen Dissoziationseffektes u. das Auftreten gewisser störender thermaler Effekte. (Trans. Faraday Soc. 31. 689—705. April 1935. London, Univ. College, The Sir WILLIAM RAMSAY Lab. of Physical and Inorganic Chem.) GAEDE.

**E. Cremer**, *Kinetik der heterogenen Ortho-Parawasserstoffumwandlung an festem Sauerstoff*. Angeregt durch die frühere (C. 1935. I. 3090) Beobachtung, daß fester Luftsauerstoff die ortho-H<sub>2</sub>-Umwandlung katalysiert, wird zur Aufklärung der Kinetik die ortho-para-Umwandlung an einer definierten Oberfläche von festem O<sub>2</sub> bei 20° absol. u. H<sub>2</sub>-Drucken von 50—760 mm Hg in ähnlicher Weise wie bei den früheren Verss. gemessen. Ergebnis: Die Umwandlungsgeschwindigkeit (gemessen durch den o-H<sub>2</sub>-Umsatz pro Stde. in mm Hg) ist nicht, wie man auf Grund der Gleichung o-H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → p-H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> erwarten könnte, dem o-H<sub>2</sub>-Druck proportional, sondern fast konstant, so daß also die Umsetzung (zumindest bei hohen Drucken) nach der 0. Ordnung verläuft. Ferner zeigt eine Abschätzung, daß sich nach jenen Messungen ca. 10<sup>5</sup>-mal so viele Moll. pro sec umsetzen, als nach der Zahl der Stöße von Orthomoll. u. der von FARKAS u. SACHSSE (C. 1935. I. 1496) im Gasraum gefundenen Stoßausbeute zu erwarten war. Es wird gezeigt, daß sich beide Abweichungen von der Gasrk. zwanglos erklären lassen, wenn man annimmt, daß die heterogene o-H<sub>2</sub>-Umwandlung in einer Adsorptionsschicht verläuft, die bzgl. des o-H<sub>2</sub> gesätt. ist. Mit Hilfe der LANGMUIRSCHEN Gleichung  $\sigma = b p_x / (1 + b p_x)$ , wo  $\sigma$  den vom H<sub>2</sub> besetzten Bruchteil der Katalysatoroberfläche,  $b$  den Adsorptionskoeff. u.  $p_x$  den Partialdruck des o-H<sub>2</sub> darstellen, ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  im Ausdruck  $-d p_x / dt = k \sigma$  der Mittelwert  $k = 6,7 \pm 0,1$  u. für jenen Koeff. der wahrscheinlichste Wert  $b = 0,09 \pm 0,02$ . Da außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen keine Adsorptionsverdrängung des o-H<sub>2</sub> durch p-H<sub>2</sub> bemerkbar ist, so muß der Adsorptionskoeff. für p-H<sub>2</sub>  $b' < 0,007$  sein. Aus dem Verhältnis  $b/b'$  ergibt sich, daß die Adsorptionswärme von o-H<sub>2</sub> um wenigstens 92 cal größer sein muß als für p-H<sub>2</sub>. Eine Abschätzung mittels des BOLTZMANN'SCHEN Verteilungsgesetzes liefert die Absolutwerte  $428 \pm 10$  cal für o-H<sub>2</sub> u.  $< 326$  für p-H<sub>2</sub>. Daß die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Adsorptionsschicht erheblich größer als in der Gasphase gefunden wird, beruht darauf, daß sich infolge der Adsorption das Verhältnis der Stoßdauer zu der Zeit zwischen 2 Stößen merklich zugunsten der Stoßdauer verschiebt (in der Adsorptionsschicht sind die H<sub>2</sub>-Moll. prakt. in dauernder Berührung mit den O<sub>2</sub>-Moll.). Dagegen ist die Wirksamkeit des festen O<sub>2</sub> an sich nicht größer als diejenige des gasförmigen O<sub>2</sub>. (Z. physik. Chem. Abt. B. 28. 383—92. April 1935. München, Univ., Physikal.-chem. Inst.) ZEISE.

**E. Wilke und H. Ganser**, *Über die Einwirkung elektrischer Wellen auf die heterogene Katalyse in Lösungen*. Mit einer früher beschriebenen Apparatur (C. 1934. I. 835) untersuchen Vff. den Einfluß hochfrequenter Wechselfelder auf kolloide Katalysatoren u. die katalysierten Rkk. Die Einw. von Malzdiastase auf Stärke wird verringert bei einer Wellenlänge von 50 m. Die durch Ag-Sol katalysierte Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann je nach der verwendeten Wellenlänge verzögert ( $\lambda < 200$  m) oder beschleunigt ( $\lambda > 200$  m) werden, eine Beschleunigung wird auch bei Pt-Sol gefunden, die Zers. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch J' ist nicht beeinflussbar. Das Wechselfeld beeinflusst nicht die Katalyse selbst, sondern den Katalysator. Das gleiche wird für den Einfluß von Licht auf Ag-Sol gefunden, das bei genügender Belichtung in seiner katalyt. Wrkg. abnimmt. (Kolloid-Z. 70. 132—35. Febr. 1935. Heidelberg.) HUTH.

**A. I. Solin**, *Zur Frage der Reaktionen in feinen Schäumen*. Vf. bespricht zunächst frühere Verss. anderer Autoren u. beschreibt dann eigene Verss. zur Hydrierung von CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> usw. mit H<sub>2</sub> in einem Schaum aus 0,1% ig. wss. Saponinlg. Der zu C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> hydrierte Anteil des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> beträgt unter den Verss.-Bedingungen in Schaum mit Katalysator 10,2%, ohne Saponin mit Katalysator 1,4%, mit Schaum ohne Katalysator 0,59%. Die Hydrierungsrk. verläuft also nur in fl. Phase, in der sich ein mikroheterogener Katalysator befindet, also an der Wandung der Gasblasen im Schaum. Das Gasgemisch diffundiert durch die fl. Phase, die zwischen den monomolekularen Schichten des Schaumbildners vorliegt, unter dem Einfluß seines inneren Druckes. Je kleiner die Schaumblase, desto größer ist der innere Druck, desto größer ist also auch die Geschwindigkeit der Diffusion des Gasgemisches in die Schaumwand u. damit die Geschwindigkeit der Gasrk. in Schäumen überhaupt. Aus diesem Grunde verlaufen in Schäumen freiwillig nur solche Gasrk., bei denen die Prodd. ein geringeres Vol.

als die Ausgangsstoffe einnehmen. Bei allen Gasrkk. in Schäumen muß der leichtere Bestandteil des Gasgemischs in größerer Menge als stöchiometr. angewandt werden, weil er leichter diffundiert. Je feiner der Schaum, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit explosiv verlaufender Rkk.; infolge der stärkeren Diffusion des leichteren Bestandteils in die Schaumwand gelten die Explosionsgrenzen der Gasphase für Schaumrkk. nicht. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Khimii] 5. 1299—1309. Woronesh, Univ., Lab. f. physik. Chemic.) R. K. MÜLLER.

**Victor Lombard und Charles Eichner**, *Große und sprunghafte Änderung der Durchlässigkeit von Palladium für Wasserstoff etwas unterhalb 200°*. Mit 2 Pd-Lamellen von 0,074 mm u. 0,259 mm Dicke, letztere von besonderer Reinheit, setzten Vff. ihre Unterss. über die Änderung der Durchlässigkeit von Pd für H<sub>2</sub> mit der Temp. fort (vgl. C. 1935. I. 1173). Mit abnehmender Temp. verminderte sich die Diffusionsgeschwindigkeit des H<sub>2</sub> im Pd sprunghaft bei etwa 200°. Vff. nehmen als Ursache hiervon eine Änderung des Verh. des H<sub>2</sub> gegenüber Pd u. keine Zustandsänderung des letzteren an. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1846—48. 27/5. 1935.) WINKLER.

Herman Thompson Briscoe, *General chemistry for colleges*. Boston: Houghton 1935. (880 S.) 8°. 3.75.

[ukrain.] **Nikolai Nikolajewitsch Ssemenow, Igor Wassiljewitsch Kurtschatow und Juri Borissowitsch Chariton**, *Lehrbuch der Physik. Molekularphysik*. Charkow-Kijew: Dersh. naukowo-techn. wid. 1935. (323 S.) Rbl. 3.50.

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

**Max Born und Léopold Infeld**, *Ableitung der Wellengleichung von Dirac aus der Quantenelektrodynamik*. Im Anschluß an frühere (C. 1935. I. 3380) theoret. Überlegungen zeigen die Vff., daß ein geschlossenes elektrodynam. System sich wie ein freies Partikel verhält. Diese Betrachtungen scheinen den Weg zu einer einheitlichen (unitar.) Theorie des Feldes u. des materiellen Teilchens zu zeigen, in der beide wesentlich gleich sind. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 199. 1596—98. 26/12. 1934.) ZEISE.

**M. Markov und G. Rumer**, *Ein Beitrag zu Diracs Theorie der Permutationen*. Der Transpositionsoperator der Bahnmomente von 2 H-ähnlichen Atomen in einem P-, D- usw. Zustände wird als Funktion des skalaren Prod. dieser Momente dargestellt, in Analogie zu einer von DIRAC angegebenen algebraischen Funktion der Eigendrehimpulse zweier Elektronen. (Acta physicochim. U. R. S. S. 1. 56—63. 1934. Moskau, Univ., Physikal. Inst.) ZEISE.

**Jean-Louis Destouches**, *Der Schwerpunkt in der Diracschen Mechanik. Anwendung auf die Photonen, den Spin und das Proton*. (Vgl. C. 1934. II. 2169.) Die Schwerpunktsysteme werden auf Systeme von Teilchen ausgedehnt, die gewissen Gleichungen vom Typus der DIRACschen Wellengleichung gehorchen. Auf diesem Wege ergeben sich theoret. Folgerungen bzgl. der Photonen, des Dralls eines Systems sowie der Protonen u. Deutonen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 199. 1594—96. 26/12. 1934.) ZEISE.

**G. M. Webb**, *Elastische Streuung von Elektronen in Argon, Krypton und Wasserstoff*. Die Winkelverteilung von elast. gestreuten Elektronen wurde in Ar, Kr, H<sub>2</sub> bei Streuwinkeln von 10—150° u. primären Elektronenenergien von 25—900 V gemessen: In Ar sind unterhalb 300 V ein Maximum u. 2 Minima vorhanden, zwischen 300 u. 800 V nur ein Minimum. In Kr wurden 2 Streumaxima gefunden, von denen das eine zwischen 25 u. 100 V, das andere oberhalb 100 V vorherrschend ist; das erste Maximum wandert mit steigender Primärenergie nach kleineren Winkeln u. verschwindet bei etwa 350 V im Primärstrahl. In Wasserstoff wurde bei kleinen Energien nur ein Minimum festgestellt, oberhalb 200 V fällt die Winkelverteilung monoton ab. Vergleich dieser experimentellen Resultate mit der Theorie. (Bull. Amer. phys. Soc. 9. Nr. 5. 8. 1934. St. Louis, Washington Univ.) KOLLATH.

**E. Brüche und W. Knecht**, *Die elektronenoptische Beobachtung der Eisenumwandlung vom  $\alpha$ - in den  $\gamma$ -Zustand*. Nach der in der C. 1935. I. 1336 referierten Arbeit beschriebenen Methode wird mit dem Elektronenmikroskop festgestellt, daß sehr reines Elektrolyteisen mit absteigender Temp. bei 898° umkristallisiert. Eine Aufnahme-reihe ist im Bild wiedergegeben. — Bei besonders sorgfältig präparierten Kathoden gelang es, die Umkristallisation mit dem Auge unmittelbar zu verfolgen, wobei die Temp. mit Thermoelement u. Pyrometer bestimmt wurde; doch war eine photograph. bzw. kinematograph. Aufnahme dieses Vorganges nicht möglich. Folgende Fest-

stellungen wurden bisher gemacht: a) Bei Erreichung der krit. Temp. beginnt die Umkrystallisation plötzlich u. erfolgt vollständig. b) Die Umkrystallisation ist irreversibel, d. h. es gelingt im Gegensatz zu den Beobachtungen an C-haltigem Eisen nicht, bei Wiedererhöhung der Temp. die ursprüngliche Temp. zurückzubilden. c) Die Umkrystallisation erfolgt bei Erhitzung u. Abkühlung bei verschiedenen Temp., u. zwar während der Erhitzung bei 907°, während der Abkühlung bei 898°. — Die zahlenmäßige Übereinstimmung der durch direkte Beobachtung des Gefügebildes bestimmten Umkrystallisationstemp. mit den durch andere Methoden festgelegten Umwandlungstemp. legt den Schluß nahe, daß Umwandlung u. Umkrystallisation einander parallel gehen. (Es wird vom  $\alpha$ - statt vom  $\beta$ -Zustand gesprochen, weil nach den röntgenograph. Strukturbestst. zwischen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Zustand kein Unterschied besteht.) — Die Messungen an reinem Fe werden durch gleichartige Messungen an Eisen mit 1% Si ergänzt, wobei die krit. Temp. um rund 20° erhöht gefunden werden. (Z. techn. Physik 16. 95—98. 1935. Berlin-Reinickendorf, Forschungsinst. d. AEG.)

SKALIKS.

**H. J. Yearian**, *Intensitätsverteilung in Elektronenbeugungsdiagrammen von ZnO und Atomformfaktor*. Die Intensität der Elektronenbeugungsringe von ZnO weicht bekanntlich merklich von derjenigen entsprechender Röntgenstrahlaufnahmen ab. Vf. hat bereits früher darauf hingewiesen (LARK-HOROVITZ u. YEARIAN, C. 1933. II. 9), daß sich dieser Effekt durch eine Deformierung der den Kern umgebenden Elektronenwolke erklären läßt. Neue sorgfältige Messungen gestatten einen quantitativen Vergleich, bei dem die L-, M-, N-Schalen nicht konzentriert, sondern etwas in der z-Richtung verschoben angenommen werden. Die Atomformfaktorkurven werden hierdurch nicht geändert. Die berechneten Intensitätswerte stimmen mit den gemessenen gut überein. (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 5. 8. 1934. Purdue Univ.) KOLL.

**Hikotaro Kakesita**, *Einfluß der Temperatur auf Kathodenstrahlinterferenzen*. Elektronenbeugungsaufnahmen des Vf. an einem Pyrit-Einkrystall bei zwei verschiedenen Temp. (25 u. 220°) zeigen, daß die höhere Temp. auf die relative Lage u. den Charakter der KIKUCHI-Linien keinen Einfluß hat, daß aber die Linien verbreitert u. diffus werden u. daß ferner die Intensität der Linien mit steigender Temp. um so schneller abnimmt, je höher die Reflexionsordnung ist. Durchstrahlungsaufnahmen an Au-Folien bei 28, 150 u. 320° ergeben entsprechend, daß die Intensität der Ringe mit steigender Temp. u. steigender Beugungsordnung abnimmt. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A. 17. 31—35. 1934. Kyoto, Imp. Univ. [Orig.: engl.] KOLLATH.

**H. Boersch**, *Bestimmung der Struktur einiger einfacher Moleküle mit Elektroneninterferenzen*. Es wird die Struktur einiger einfacher Moleküle ( $C_2O_2$ , COS, OF<sub>2</sub>, Azomethan, Diazomethan) mit Elektronenbeugung untersucht. Für  $C_2O_2$  wurde in Übereinstimmung mit BROCKWAY u. PAULING (C. 1933. II. 3657) ein lineares Modell mit C—O-Abstand von  $1,18 \pm 0,04$  u. C—C-Abstand von  $1,27 \pm 0,04$  Å gefunden. Für COS ergaben die Verss. ein gestrecktes Modell O—C—S mit den Abständen C—O =  $1,13 \pm 0,05$  u. C—S =  $1,58 \pm 0,06$  Å. Beim CF<sub>4</sub> wird die tetraedr. Struktur bestätigt mit einem C—F-Abstand von  $1,31 \pm 0,05$  Å. OF<sub>2</sub> zeigt eine Winkelung O—F—O zu  $100^\circ \pm 3^\circ$  u. einem OF-Abstand von  $1,41 \pm 0,05$  Å. Zur Diskussion der Struktur des Azomethans werden Dipolmessungen herangezogen, die zusammen mit den Elektronenbeugungsdiagrammen auf eine Transkonfiguration mit einer Winkelung am —N= schließen lassen. Winkel C—N:  $110^\circ \pm 10^\circ$ , Abstand C—N:  $1,47 \pm 0,006$  Å, N=N=:

$H_2 = C \begin{matrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} 1,24 \pm 0,05 \text{ Å.} \\ \text{Für das Diazomethan ergibt die Diskussion der bisherigen Angaben keine Entscheidung zwischen dem ringförmigen (nebenst.) u. dem linearen } H_2 = C = N = N \text{-Modell. Das Elektronenbeugungsdiagramm liefert das lineare Modell mit den Abständen } C = N = : 1,34 \pm 0,05 \text{ Å u. } N = N = : 1,13 \pm 0,04 \text{ Å. (Mh. Chem. 65. 311—37. April 1935. Wien, Univ., I. Chem. Inst.)} \end{matrix}$

KOLLATH.

**L. E. Sutton und L. O. Brockway**, *Elektronenbeugungsuntersuchung der Molekularstrukturen 1. von Chlormonoxid, Sauerstofffluorid, Dimethyläther und 1,4-Dioxan, 2. von Methylchlorid, Methylchlorid und Chloroform, mit einigen Anwendungen der Ergebnisse*. Über die Technik der Elektronenaufnahmen vgl. PAULING u. BROCKWAY, C. 1935. I. 2641. — Die Ergebnisse an Cl<sub>2</sub>O, OF<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O u. 1,4-Dioxan zeigen, daß der Valenzwinkel des O über den Wert, den er in W. besitzt, vergrößert wird, wenn verhältnismäßig schwere Gruppen an O gebunden werden. Wenn diese Gruppen Cl oder CH<sub>3</sub> sind, dann beträgt die Zunahme mehr als 5°. Der beobachtete Abstand

C—O stimmt mit der Summe der Atomradien (kovalente Bindung) überein, der Abstand Cl—O dagegen ist 0,06 Å größer. — In der Reihe der chlorierten Methane ist der Abstand C—Cl konstant u. gleich der Summe der Atomradien. Der Tetraederwinkel in CHCl<sub>3</sub> u. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist um 2 oder 3° größer als in CCl<sub>4</sub>. — Diese Ergebnisse, in Verb. mit vorliegenden Daten über die Dipolmomente, zeigen, daß das zur C—Cl-Bindung gehörende Moment in CHCl<sub>3</sub> u. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> höchstens 70% des Wertes in CH<sub>3</sub>Cl beträgt. — Numer. Ergebnisse vgl. im Original. (J. Amer. chem. Soc. 57. 473—83. März 1935. Pasadena, Calif. Inst. of Technology, Gates Chem. Lab.) SKALIKS.

**W. H. Wells**, *Die Streuung von Protonen an Protonen*. Vf. beschreibt ein Verf., Bahnen hochenerget. Protonen in H<sub>2</sub> in großer Anzahl mit einer WILSON-Kammer zu erhalten. Als Protonenquelle werden die Rückstoßteilchen aus Cellophan, das von den Po- $\alpha$ -Teilchen beschossen wurde, benutzt. Es wird die Geschwindigkeitsverteilung von etwa 500 Protonen angegeben. Für die Beobachtung der Streuung werden 15 000 stereoskop. Aufnahmen mit über 200 000 Protonenbahnen in einem Gemisch von 90% H<sub>2</sub> u. 10% Luft gemacht. Von den 33 beobachteten Proton-Protonzusammenstößen waren 2 innerhalb des Gebietes der anomalen Streuung der  $\alpha$ -Teilchen durch H. Die kleinste Annäherungsentfernung, die experimentell nachgewiesen werden konnte, betrug  $6,1 \cdot 10^{-13}$  cm. (Physic. Rev. [2] 47. 591—96. 15/4. 1935. CARNEGIE Institution of Washington u. JOHNS HOPKINS University.) G. SCHMIDT.

**W. J. Henderson**, *Die Masse des Neutrinos*. Vf. leitet aus den experimentellen Angaben über den Verlauf des oberen Teiles der kontinuierlichen  $\beta$ -Strahlenspektren von ThC u. ThC' die Energieverteilung ab. Diese Verteilung wird mit der FERMISCHEN Theorie verglichen, wonach der Verlauf der Kurve von der M. des Neutrinos abhängt. Der Vergleich stützt die FERMISCHE Schlußfolgerung, daß die M. des Neutrinos 0 oder bestimmt nicht größer als ein sehr geringer Teil der Elektronenmasse ist. (Proc. Cambridge philos. Soc. 31. 285—90. April 1935. Kingston, Canada, Queens Univ.) G. SCHMIDT.

**D. R. Hartree und W. Hartree**, *Sich selbst erhaltende Felder mit Austausch für Beryllium*. Mit Ausnahme für die leichtesten Atome werden die meisten Berechnungen angenäherter Wellenfunktionen u. Felder für Atome mit mehreren Elektronen nach der Methode des sich selbst erhaltenden Feldes ausgeführt. Das Prinzip dieser Felder besteht in der Best. einer Reihe von Einelektronenwellenfunktionen, so daß jede einen stationären Zustand eines Elektrons im Felde des Kerns u. der SCHRÖDINGERSCHEN Ladungsverteilung der Elektronen darstellt. Vf. lösen völlig die FOCKSchen Gleichungen für das sich selbst erhaltende Feld eines Atoms einschließlich des Austauscheffektes für den n. Zustand des neutralen Be. Die Hauptzüge des Lösungsprozesses werden beschrieben u. die erhaltenen Ergebnisse u. Energiewerte diskutiert. In Verb. mit der numer. Berechnung der Energiewerte wird eine neue Prüfung, die von der Berechnung des Unterschiedes der Energiewerte unter Benutzung der Lsg. der FOCKSchen Gleichung u. anderen Wellenfunktionen abhängt, durchgeführt. Die berechneten Energiewerte werden mit der Beobachtung verglichen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 150. 9—33. 1/5. 1935. London.) G. SCHMIDT.

**J. Dorfman**, *Magnetische Eigenschaften und magnetische Kernmomente*. Die magnet. Kernmomente sind bis jetzt nach 2 Methoden gemessen worden u. zwar nach der magneto-opt. u. der Atomstrahlmethode. Die den beiden Methoden anhaftenden experimentellen u. theoret. Schwierigkeiten lassen es ratsam erscheinen, die magnet. Kernmomente auf andere Weise zu bestimmen. Es wird geprüft, ob rein magnet. Suszeptibilitätsmessungen neue Wege erschließen können. Aus den Messungen an H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, LiH geht hervor, daß die Kernmomente der einzelnen Atome bei der Temp. des fl. He erhalten werden können. (Physik. Z. Sowjetunion 7. 126—27. 1935. Leningrad-Swerdlowsk.) G. SCHMIDT.

**J. J. Gibbons und J. H. Bartlett**, *Das magnetische Moment des Kerns von Kalium K<sup>39</sup>*. Ausgehend von dem HARTREE-Feld für K<sup>+</sup> wird eine 4s-Wellenfunktion durch numer. Integration ermittelt. Hieraus u. aus der gemessenen Hyperfeinstrukturaufspaltung des Terms 2S (0,015 cm<sup>-1</sup>) errechnen die Vf. ein magnet. Moment von 0,10 Kernmagnetoner, während MILLMAN, FOX u. RABI (C. 1934. II. 2797) mit der modifizierten GOUDSMIT-Formel den Wert 0,38 berechnet haben. (Physic. Rev. [2] 47. 340. 15/2. 1935. Univ. of Illinois.) ZEISE.

**H. Bethe**, *Die Massen der leichten Atome aus Umwandlungswerten*. Aus Umwandlungswerten wird für die M. des Be-Kerns der Wert von 9,011 erhalten, während sich aus massenspektroskop. Messungen der Wert von 9,0154 ergibt. Wird versucht,

die Zertrümmerung des Be unter Annahme des massenspektroskop. Massenwertes zu erklären, so müssen neue Kerne wie z. B.  $\text{Be}^8$  u.  $\text{He}^5$  angenommen werden. Diese Kerne stellen neue Stabilitätsschwierigkeiten dar, so läßt sich z. B. für  $\text{He}^5$  eine M. von 5,006 aus Umwandlungswerten ableiten, welche  $\text{Li}^9$  instabil gegen Protonenemission machen würde. Die Schwierigkeiten, die sich aus diesen Betrachtungen ergeben, erstrecken sich nicht nur auf Be. Aus dem Vergleich des Massenwertes des  $\text{C}^{12}$ -Kerns nach spektroskop. u. Zertrümmerungsmethoden wird gefolgert, daß die M. des He in bezug auf O völlig falsch ist. Solche Annahme würde sofort die Erklärung dafür liefern, daß alle Umwandlungen der leichteren Elemente H, He u. Li untereinander die Energiegleichgewichte mit massenspektroskop. Werten gut erfüllen, wogegen für alle Kernprozesse, bei denen ein schweres Atom (Be, B) in ein leichteres umgewandelt wird, das Energiegleichgewicht falsch ist. Die Änderung des Verhältnisses von He zu O scheint auch mit den chem. Bestst. des At.-Gew. von H übereinzustimmen. Vf. leitet die At.-Geww. vollständig aus den Zertrümmerungsangaben ab. Als erste Umwandlungsreaktion wird die Umwandlung  $\text{B}^{11} + \text{H}^1 = 3 \text{He}^4$  betrachtet. Die bei der Zertrümmerung des  $\text{B}^{11}$  durch Protonenbeschleßung sich entwickelnde Energie beträgt  $8,5 \pm 0,2 \cdot 10^8$  e V; die Energie der auftreffenden Protonen etwa 150 000 Volt. Für die M. des  $\text{B}^{11}$  ergibt sich der Wert von 11,0078, auf He = 4,002 16 bezogen. In ähnlicher Weise können die Massen der Kerne von  $\text{B}^{10}$  u.  $\text{B}^{13}$  bestimmt werden. Für  $\text{O}^{16}$  ergibt sich eine M. von 15,9952. Das Verhältnis von He: O scheint insgesamt um 3: 10 000 falsch zu sein. Anschließend werden die At.-Geww. der leichten Kerne in bezug auf  $\text{O}^{16} = 16,000 00$  angegeben. Die At.-Geww. der schwereren Elementengruppe Be bis O werden nur innerhalb der Fehlergrenzen der massenspektroskop. Bestst. geändert. (Physic. Rev. [2] 47. 633—34. 15/4. 1935. Cornell University.) G. SCHMIDT.

M. Zywiński, *Induzierte Radioaktivität des Kaliums*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 3721 referierten Arbeit. (Acta physica polon. 3. 499—502. 1934. Warschau.) G. SCHMIDT.

J. E. I. Cairns, *Erzeugung induzierter Radioaktivität durch die Höhenstrahlung*. Richtigstellung eines rechner. Fehlers in der C. 1935. II. 12 referierten Arbeit bei der Festsetzung der Zahl der doppelten Ausschläge bei Intervallen von weniger als 1 Min. (Physic. Rev. [2] 47. 631. 15/4. 1935. London.) G. SCHMIDT.

W. F. G. Swann, *Die Natur der Höhenstrahlung*. Die Betrachtungen über die Natur der Höhenstrahlen führen den Vf. zu der Annahme, daß die Strahlung in einer bestimmten Höhe über dem Meeresspiegel erhalten werden kann aus der Strahlung am Meeresspiegel durch einfache Zunahme im gleichen Verhältnis der Anzahl aller Strahlen verschiedener Energie. (Physic. Rev. [2] 47. 575—77. 15/4. 1935. Bartol Research Foundation of the Franklin Institute.) G. SCHMIDT.

J. H. Sawyer jr., *Die Schauer erzeugenden Höhenstrahlen — Primärteilchen*. Die Höhenstrahlenschauer, die in schweren Substanzen erzeugt werden, sind Tertiärteilchen. Diese Tertiärteilchen werden durch Sekundärteilchen aus leichten Elementen ausgel.; die Sekundärteilchen sind wiederum durch Primärstrahlen ausgel. worden. Vf. mißt die Absorption dieser Höhenstrahlenprimärteilchen mit einer gewöhnlichen Anordnung dreier GEIGER-Zähler in Dreieckschaltung. Ein Pb-Streuer unterhalb des oberen Zählers diente zum Nachweis der Schauer. Eine ausreichend starke Paraffinschicht wurde über die Zähler gelegt, um die Luftsekundärteilchen auszuschalten, u. um das Gleichgewicht der Paraffinsekundärteilchen zu erzeugen. Die Paraffinsekundärteilchen erzeugten die Tertiärstrahlung, die gezählt wurden. Als Absorber wurde Pb benutzt. Aus den Absorptionsmessungen geht hervor, daß die Absorption der Schauer einem Exponentialgesetz folgt. Der Absorptionskoeff. der Primärteilchen, die die Schauer hervorrufen, beträgt  $0,50 \cdot \text{cm}^{-1}$  Pb. Aus weiteren Messungen, bei denen der Paraffinblock durch Al-Schichten ersetzt wurde, geht hervor, daß der Absorptionskoeff. nicht proportional der Dichte ist. (Physic. Rev. [2] 47. 635. 15/4. 1935. Houston, Texas.) G. SCHMIDT.

E. C. Stevenson und Thomas H. Johnson, *Untersuchungen mit dem Koinzidenzzähler über die Veränderung der Intensitäten der Höhenstrahlenschauer und Vertikalstrahlen mit dem Barometerdruck*. Bei Benutzung dreier GEIGER-MÜLLER-Zähler in Dreiecksanordnung unter einer Pb-Platte von 1,2 cm Dicke zeigen die Intensitäten der Höhenstrahlenschauer in Meereshöhe eine Abnahme bei zunehmendem Barometerdruck um den Faktor  $0,005 42 \pm 0,000 27$  pro mm Hg entsprechend einem exponentiellen Absorptionskoeff. von 0,41 pro m W. Vertikalstrahlen, die mit 3 in einer Richtung liegenden Zählern gemessen wurden, zeigen einen Barometereffekt von  $0,003 62 \pm 0,000 44$  pro mm Hg oder 0,28 pro m W. Die Schauer sind demnach empfindlicher in bezug auf die Barometeränderungen als die gesamte Höhenstrahlung, wie es bereits

durch Vers. in verschiedenen Höhen nachgewiesen worden ist. (Physic. Rev. [2] 47. 578—80. 15/4. 1935. Bartol Research Foundation of the Franklin Institute.) G. SCHMIDT.

**Josef A. Priebsch**, *Zur statistischen Ermittlung des Barometereffekts der Ultrastrahlung*. Bei der statist. Methode zur Ermittlung des Luftdruckkoeff. der Ultrastrahlung werden gewöhnlich Fehler irgendwelcher Art in den abgelesenen Luftdruckwerten nicht in Betracht gezogen. Es wird nun eine Modifikation des rechner. Verf. u. insbesondere der Art der Luftdruckkorrektur der Strahlungswerte angegeben, die derartige Fehler berücksichtigt. Einer prakt. Verwendung der neuen Red.-Formel stehen jedoch die Unkenntnis des Ausmaßes jener Barometerfehler, ferner bei großem Beobachtungsmaterial die verwickelte Handhabung der Formel im Wege. Schließlich wird eine Auffassung über das Zustandekommen des Barometereffektes dargelegt, nach welcher sich eine Berücksichtigung derartiger Fehler ganz erübrigt. (S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. II. 144. 65—75. 1935. Wien.) G. SCHMIDT.

**J. Bøggild**, *Schnellregistrierung von kleineren Hoffmannschen Stößen*. Die Möglichkeit, die Ionisierung bei kleineren HOFFMANNschen Stößen genau zu messen, wird dadurch, daß die Aufsammlungszeit für die Ionen u. die Einstellungszeit des verwendeten Registrierapp. verringert werden, wesentlich vergrößert. Außerdem ist es von Vorteil, wenn die Zahl der natürlichen  $\alpha$ -Teilchen soweit wie möglich herabgedrückt wird. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen wurden sämtliche mitgeteilten Resultate erzielt. Als Vers.-App. wurde eine mit einem 4,5 cm Fe-Panzer umgebene Druckluftionisationskammer mit 35 l Effektivvol. u. einem Druck von 7 at verwendet. Der Ionisationsstrom wurde durch eine zweite Kammer u. ein  $\beta$ -Strahlpräparat kompensiert u. die Differenz mittels eines empfindlichen Elektrometers photograph. registriert. Die genügend kleine Einstellungszeit des Elektrometers, etwa 0,2 Sek., wurde dadurch erlangt, daß es in Vakuum gebracht wurde; die Stoßregistrierungszeit betrug etwa 1,5 Sek. Als vorläufiges Resultat von 41 Registrierstdn. wird eine Statistik über die Frequenzverteilung der HOFFMANNschen Stöße wiedergegeben. Aus der wiedergegebenen Darst. ist ersichtlich, daß die kleineren Stöße viel häufiger sind als die größeren. (Naturwiss. 23. 372. 7/6. 1935. Kopenhagen, Biophysikal. Inst. d. Univ.) G. SCHMIDT.

**J. Clay**, *Die absolute Intensität der Höhenstrahlen*. Die vom Vf. in einer früheren Arbeit (C. 1935. II. 803) mitgeteilten Ergebnisse werden in bezug auf die Ergebnisse der Ionisation der Höhen- u. radioakt. Strahlung korrigiert. (Physica 2. 650—51. Juli 1935. Amsterdam, Natuurkundig Lab.) G. SCHMIDT.

**J. Clay**, *Vergleich der Intensitätsabnahme der Höhenstrahlung in verschiedenen Substanzen*. Vf. vergleicht die Abnahme der primären Höhenstrahlung in dicken Schichten von Pb, Fe, W. u. Luft. Es tritt eine Differenz für eine Substanz in verschiedenen Breiten u. Höhen auf, die mit dem Unterschied der Energieverteilung der Teilchen zusammenhängt. Werden verschiedene Substanzen unter ident. Bedingungen verglichen, so scheint weder die Massendichte, noch die Elektronendichte eine befriedigende Übereinstimmung zu ergeben. Aus den Messungen kann nur geschlossen werden, daß die Ionisationsabnahme für äquivalente Schichten verschiedener Substanzen größer ist, wenn die D. geringer ist. Für große W.-Tiefen ist die Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Werten im Bodensee (REGENER), im Golf von Aden u. in der Nordsee gut. (Physica 2. 645—49. Juli 1935. Amsterdam, Natuurkundig Lab.) G. SCHMIDT.

**Pierre Auger und Albert Rosenberg**, *Absorption und Sekundäreffekte der Höhenstrahlen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 184 referierten Arbeit. (J. Physique Radium [7] 6. 229—32. Mai 1935. Paris, Lab. de Chimie-Physique.) G. SCHMIDT.

**Otto Gaertner**, *Relative Ionisierung der schweren Edelgase sowie von N, O, Luft, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und Propan, gemessen mit der K $\alpha$ -Linie von Kupfer*. Nach der C. 1933. I. 3878 referierten, aber in mehrfacher Hinsicht verbesserten Methode wurde die relative Ionisierung von Ne, Ar, Kr, X u. den übrigen in der Überschrift aufgezählten Gasen gemessen. Zahlenwerte vgl. Original. Die Arbeit hatte den Zweck, zunächst nur ein gesichertes Zahlenmaterial zu schaffen, daher werden die Ergebnisse zwar mit denen anderer Beobachter verglichen, von einer Theorie wird dagegen abgesehen. (Ann. Physik [5] 23. 255—58. Juni 1935. Bonn, Röntgenforschungsinstitut.) SKALIKS.

**Manne Siegbahn und T. Magnusson**, *Zur Spektroskopie der ultravioletten Röntgenstrahlung*. IV. (III. vgl. C. 1935. I. 1822.) Es werden zunächst Angaben über das (neu konstruierte) Vakuumspektrometer, die Emissionsquelle u. die verwendeten Gitter gemacht. Dann werden Ergebnisse in der L-Reihe bei den Elementen 27 Co bis 17 Cl mitgeteilt (Tabellen, Reproduktionen von Spektrogrammen). Folgende

Elemente wurden untersucht: *Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc, Ca, K, Cl*. Das Spektrum des Cl weist bei einigen Cl-Verbb. verschobene Linien auf. (Z. Physik 95. 133—57. 4/6. 1935. Upsala.)

SKALIKS.

\*) **Ugo Fano**, *Über das Absorptionsspektrum der Edelgase an der Grenze des Argon-spektrums*. Rydbergsspektraltermen eines Atoms sind dem kontinuierlichen Spektrum einer anderen Konfiguration manchmal überlagert. Vf. untersucht theoret. die Wrkkg. der gegenseitigen Beeinflussung der verschiedenen Konfigurationen in einem solchen Fall u. entwickelt eine Formel für den Verlauf der Intensität des Absorptionsspektrums. Die experimentellen Ergebnisse, die BEUTLER bei Unters. der Bogenspektren der Edelgase (C. 1935. I. 2647) u. der  $I^b$ -Spektren einiger Metalldämpfe (C. 1935. I. 21 u. früher) in Absorption erhalten hat, werden qualitativ bestätigt. (Nuovo Cimento [N. S.] 12. 154—61. März 1935. Rom, Univ., Physikal. Inst.) R. K. MÜLLER.

**Walter Steubing**, *Über die gleichzeitige Einwirkung eines elektrischen und magnetischen Feldes auf das Linienspektrum des Heliums*. Vf. beobachtet nach langwierigen Vorverss. die Aufspaltungen der Spektrallinien von He durch kombinierte elektr. u. magnet. Felder in folgenden Anordnungen: I. Das elektr. Feld steht senkrecht auf dem magnet.; beobachtet wird senkrecht zu beiden Feldern. II. Das elektr. Feld steht parallel zum magnet. (konaxiale Felder); beobachtet wird wieder senkrecht zu beiden Feldern. Die magnet. Feldstärke beträgt bis zu 20 000 Oersted, die elektr. Feldstärke bis zu  $10^5$  V/cm. Ferner wird das schon von KASZNER (C. 1933. I. 3417) benutzte 3-m-Gitter verwendet. Zur Zerlegung der Spektrallinien in ihre  $p$ - u.  $s$ -Komponenten dient ein Kalkspatkrystall, der dicht vor dem Gitterspalt steht. Auf diesen Spalt wird mit einer Quarzlinsc derjenige Teil des elektr. Feldes abgebildet, der sich zugleich im Interferikum des Elektromagneten befindet. Die Entladungsröhre steht senkrecht im Elektromagneten. Untersucht wird der Spektralbereich von 5100—3800 Å. In den gekreuzten Feldern zeigen sämtliche beobachteten He-Linien, wenn das Magnetfeld genügend stark ist, erhebliche Änderungen ihrer Lage u. ihres Aussehens. Diese Änderungen erfolgen bei den einzelnen Serien u. deren Gliedern nach bestimmten Gesetzen, die vom Vf. angegeben werden. Die Aufnahmen bei senkrecht gekreuzten Feldern zeigen ferner im Gegensatz zu denen bei konaxialen Feldern merkwürdige Verbreiterungen der STARK-Effekt-Komponenten. Wegen der übrigen Ergebnisse muß auf die Arbeit selbst verwiesen werden. (S.-B. preuß. Akad. Wiss. 1935. 150—59. Breslau, Univ., Physikal. Inst., Abt. f. angew. Physik.) ZEISE.

**Hantaro Nagaoka und Tadao Mishima**, *Isotopieeffekt im Spektrum von Neon*. II. (I. vgl. C. 1930. II. 3704.) Um einige Unsicherheiten bzgl. der Lage u. relativen Intensität der früher untersuchten Isotopenlinien von Ne (20) u. Ne (22) zu beseitigen, werden Photometerkurven der Linien mit einer Cs-Photozelle u. einem Saitengalvanometer bei transversaler Beobachtung aufgenommen. Diese Kurven zeigen, daß das Intensitätsverhältnis zwischen den Linien von Ne (22) u. Ne (20) im allgemeinen vom Mengenverhältnis der Isotopen verschieden ist. Der Isotopieeffekt des Ne hat in allen untersuchten Serien die Tendenz, mit wachsender Wellenlänge langsam zuzunehmen; so beträgt  $\delta \nu/\nu$  für  $\lambda = 5882 \text{ Å}$  ( $1s_8 - 2p_1$ )  $33,3 \cdot 10^{-7}$  u. für  $\lambda = 7032 \text{ Å}$  ( $1s_5 - 2p_{10}$ )  $36,3 \cdot 10^{-7}$ . Für die Linien der Serien  $s_3, p$ ;  $s_4, p$  u.  $s_5, p$  ist  $\delta \nu/\nu$  innerhalb der Fehlergrenzen als konstant anzusehen; der Mittelwert beträgt hier  $34,7 \cdot 10^{-7}$ , während die Formel von BOHR den um 29% kleineren Wert  $24,6 \cdot 10^{-7}$  liefert. Für die  $s_2, p$ -Linien beträgt die Abweichung 48%. Diese beruht wahrscheinlich auf dem tieferen Eindringen der  $s_2$ -Elektronen verglichen mit den Elektronen  $s_3, s_4$  u.  $s_5$ , sowie auf dem Unterschied in den Kerndimensionen der Isotopen. Die experimentellen Fehler der Vff. betragen nur einige %. Bei einigen Linien ändert sich die relative Intensität mit der Anregungsfrequenz (zwischen 50 u.  $10^7$  Perioden), vor allem bei der gelben Linie  $\lambda = 5852 \text{ Å}$  ( $1s_2 - 2p_1$ ). Die Wellenlängen eines Ne-Isotops lassen sich als Standards verwenden, sofern die Schwierigkeit der Selbstumkehr irgendwie überwunden wird. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 25. 223—31. 1934. Tokio, Inst. of Phys. and Chem. Research. [Orig.: engl.]) ZEISE.

**Hantaro Nagaoka und Tadao Mishima**, *Umkehr von Neonlinien*. Mit Hilfe eines Stufengitters u. einer LUMMER-GEHRCKE-Platte wird die Umkehr von Ne-Linien photometr. untersucht. Dabei wird auch der Einfluß des Gasdruckes geprüft. Wenn die Wellenlängen in der Mitte der umgekehrten Linien gemessen werden, dann erscheinen sie für die transversal beobachteten Neonlinien länger als bei der Beobachtung in der

\*) Opt. Unterss. an organ. Verbb. vgl. S. 1854, 1856.

Längsrichtung. Der Unterschied liegt gewöhnlich in der Größenordnung eines mÅ. Jene Beobachtungen werden bei der Temp. der fl. Luft durchgeführt. Jedoch ist die Umkehrung auch bei gewöhnlicher Temp. für Ne-Linien kennzeichnend, insbesondere für  $s_2$ ,  $p$ -Linien (Beobachtung in der Längsrichtung). Mit sinkender Temp. nimmt die Asymmetrie etwas ab. Da aber die Linien von Ne 22 in der Nähe einer Komponente der umgekehrten Linien liegen, laufen sie teilweise durcheinander u. bewirken so eine scheinbare Zunahme der Umkehrung. Vff. folgern aus ihren Unterss., daß keine der zahlreichen Theorien zur Erklärung der Selbstumkehr von Spektrallinien ausreichend ist. Wahrscheinlich muß die Linienabsorption gleichzeitig unter verschiedenen Anregungsbedingungen untersucht werden, bevor endgültige Schlüsse bzgl. des Mechanismus jener Erscheinung möglich sind. Hierzu scheinen sich Ne-Linien gut zu eignen. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 26. 136—55. Febr. 1935. [Orig.: engl.] ZEISE.

**R. Minkowski, H. G. Müller und M. Weber-Schäfer**, *Über die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit der D-Linien des Natriums aus absoluten Helligkeitsmessungen, die Dissoziation von Natriumsalzen und die Halbweite der D-Linien in der Leuchtgas-Luftflamme.* Aus absol. Helligkeitsmessungen der D-Linien wird die Übergangswahrscheinlichkeit zu  $(7,2 \pm 0,4) \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$  bestimmt. Ferner wird festgestellt, daß Na-Salze in der Leuchtgasflamme nur teilweise gespalten sind; die Anzahl der freien Na-Atome beträgt 30—80% der Gesamtzahl. Die Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß merkliche Abweichungen vom therm. Gleichgewicht auftreten. — Für die Halbweite der D-Linien ergeben sich aus Messungen der Gesamtintensität an stark gefärbten Flammen Werte zwischen  $2,3 \cdot 10^{10}$  u.  $5,9 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ . (Z. Physik 94. 145—71. 19/3. 1935. Hamburg, Physikal. Staatsinst.) ZEISE.

**R. Minkowski und M. Weber-Schäfer**, *Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit  $2P - 1S$  des Natriums durch absolute Intensitätsmessungen an Flammen. Bemerkungen zu einer gleichnamigen Untersuchung von E. F. M. van der Held und L. S. Ornstein.* Es wird darauf hingewiesen, daß die Folgerung von VAN DER HELD u. ORNSTEIN (C. 1932. II. 3201), die Na-Salze seien in der Flamme nahezu vollständig gespalten, im Widerspruch zu den thermodynam. Abschätzungen von LADENBURG u. MINKOWSKI (C. 1928. II. 2712) u. zu den direkten Messungen der Vff. (vgl. vorst. Ref.) steht, die in der Bunsenflamme bei der von jenen Autoren verwendeten Temp. von 2090° absol. höchstens einen Spaltungsgrad von 75—80% zulassen. Vff. zeigen, daß dieser Widerspruch auf die Methode zurückzuführen ist, nach der jene Autoren die Zahl der freien Na-Atome in der Flamme bestimmt haben. (Z. Physik 94. 172—75. 19/3. 1935. Hamburg, Physikal. Staatsinst.) ZEISE.

**Ny Tsi-Ze und Choong Shin-Piaw**, *Der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Absorptionsspektren von Rubidium und Caesium.* Die Absorptionsspektren von Rb u. Cs werden in einem elektr. Felde von 260—1820 V/cm aufgenommen. Es zeigt sich, daß sich die Zahl der beobachtbaren Linien der Hauptserie in dem Maße vermindert, wie die Feldstärke erhöht wird. Zwischen den Hauptlinien erscheinen neue Linien, die zu Übergängen  $S - D$  u.  $S - S$  gehören, u. zwar sowohl auf den Aufnahmen der  $\sigma$ -Komponenten als auf denen der  $\pi$ -Komponenten. Bei den höheren Gliedern der Hauptserie beobachten die Vff. einen quadrat. STARK-Effekt. Ferner finden sie eine Violettverschiebung der verbotenen Linien aus jenen Übergängen. (J. Physique Radium [7] 6. 147—53. April 1935. Nationale Akademie zu Peiping, Inst. f. Physik.) ZEISE.

**N. A. Prileshajewa**, *Die Wirksamkeit des Energieüberganges des durch fremde Moleküle und Atome angeregten Thalliumatoms.* (Vgl. C. 1935. I. 1826.) Es wird die Einw. von  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $J_2$ ,  $TlJ$ ,  $Ar$  u.  $J$  auf die durch Photodissoziation der Linie 5351 berechnete Wrkg.-Querschnitt der Zusammenstöße liegt in der Größenordnung von  $10^{-15} \text{ qcm}$ , er hängt für  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $J_2$  u.  $TlJ_2$  von der Geschwindigkeit des  $Tl^*$  ab. Im Falle des  $O_2$  u. des  $CO_2$  kann die Bldg. der unbeständigen Verb.  $TlO$  angenommen werden. In den anderen Fällen ist die Auslöschung bedingt durch Stöße 2. Art unter Übergang der Anregungsenergie des  $Tl$  in kinet. u. Schwingungsenergie dieser Moll. Bei Verwendung von  $H_2$  kann im Druckbereich 0—500  $m\mu$  keine Auslöschung beobachtet werden. Vf. vergleicht die Auslöschung der Fluorescenz von  $Na^*$ ,  $Hg^*$  u.  $Tl^*$  hinsichtlich der Wirksamkeit des Energieüberganges, deren Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des angeregten Atoms mit Hilfe einer graph. Darst. der potentiellen Energie des Systems erklärt wird, unter besonderer Berücksichtigung des Überganges der Energie des angeregten Atoms in Schwingungsenergie des auslöschenden

Mol. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 1239—61. 1934. Lenin-grad, Opt. Staatsinst., Photochem. Lab.) R. K. MÜLLER.

**William F. Meggers und Bourdon F. Scribner**, *Zweites Spektrum von Hafnium (Hf II)*. Mit einem besonders reinen Oxyd von v. HEVESY wird das Funkenspektrum von Hf nach dem früher (C. 1928. II. 1744) beschriebenen Verf. erneut u. in einem weiteren Bereich (1300—10 637 Å) ausgemessen. Hierbei ergeben sich für mehr als 1000 Hf II-Linien die Wellenlängen u. geschätzten Intensitäten, sowie für 207 Linien die ZEEMAN-Aufspaltungen. Eine Analyse führt zu der Deutung von 862 jener Linien als Kombinationen zwischen 117 Atomtermen, von denen die meisten als Dublett- oder Quartet-Terme erkannt werden. Der Normalzustand des Ions  $Hf^{+}$  ist ein  $^2D$ -Term, der aus der Elektronenanordnung  $5d 6s^2$  entsteht. Für das Ionisierungspotential ergibt sich der Näherungswert 14,8 Volt. Schließlich wird noch auf die große Ähnlichkeit zwischen den Spektren La I u. Hf II hingewiesen. (J. Res. nat. Bur. Standards 13. 625—57. 1934. Washington, National Bur. of Standards.) ZEISE.

**Pierre Jacquinot**, *Zeemaneffekt des Quecksilbers und Störungen*. Die Hg-Linien 5790, 3662, 4347, das Triplett 4047, 4358, 5461, sowie die Linien 3650, 3654 u. die Interkombinationen 5789, 5769 u. 4077 Å werden in einem Entladungsrohr mit äußeren Elektroden durch Hochfrequenzentladungen angeregt, ferner der Wrkg. des großen Elektromagneten in Bellevue mit Feldstärken bis zu 50 000 Gauss unterworfen derart, daß das elektr. Feld dem magnet. parallel ist, u. schließlich in der 2. u. 3. Ordnung eines großen ROWLAND-Gitters in EAGLE-Aufstellung photographiert, um den störenden Einfluß der sehr nahe benachbarten Terme  $6s 4d$ ,  $^3D$ , u.  $^1D_2$  festzustellen. Die vorerst nur qualitativen Ergebnisse stimmen mit denen von GREEN u. LORING (C. 1934. II. 18) im wesentlichen überein. Ferner erwähnt Vf. 2 Aufnahmen der Hg-Linien 4921 u. 4387 Å, die nach demselben Verf. erhalten wurden u. auf denen anscheinend keine Anomalien vorhanden sind. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1603 bis 1604. 26/12. 1934.) ZEISE.

**A. K. Sen Gupta**, *Rotationsanalyse der ultravioletten Banden von Phosphormonoxyd*. Nachdem GHOSH u. BALL (C. 1931. II. 2836) eine Schwingungsanalyse der ultravioletten PO-Banden durchgeführt u. diese Banden vermutungsweise auf einen  $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ -Übergang zurückgeführt haben, teilt der Vf. die Ergebnisse einer Rotationsanalyse der Banden (0,0), (0,1) u. (1,0) mit. Die Banden werden in einem bei 220 V brennenden Gleichstrombogen zwischen Kohlelektroden erzeugt, von denen die untere (positiv) etwas  $P_2O_5$  enthält. Die Banden werden bei einer Stromstärke von 3—4 Amp. in der 1. Ordnung eines 21-Fuß-Konkavgitters in PASCHEN-Aufstellung (Dispersion ca. 1,22 Å/mm in der Umgebung von 2500 Å) aufgenommen. Belichtungszeiten ca. 15 Stdn. Zum Vergleich wird der übliche Fe-Bogen verwendet. Die Komparatormessungen der Wellenlängen haben eine Genauigkeit von  $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Da die Banden bei einer hohen Temp. angeregt werden, sind die verschiedenen Serien lang u. überdecken sich zum Teil. Bei den untersuchten 3 Banden ist diese Überdeckung am geringsten u. die Intensität relativ groß, im Vergleich mit den anderen Banden. Jede Bande besteht aus 8 Zweigen, von denen 4 Zweige Köpfe bilden. Hieraus wird geschlossen, daß das Bandensystem tatsächlich auf einem  $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ -Übergang beruht, wobei die Spinaufspaltung im  $^2\Sigma$ -Zustand zu vernachlässigen ist. Für die beteiligten Zustände werden die Potentialkurven gezeichnet, u. zwar sowohl nach MORSE als auch nach RYDBERG. Aus diesen wiederum wird die CONDONSche Intensitätsparabel gewonnen. Ferner werden die folgenden spektr. Mol.-Konstanten abgeleitet:

Zustand	$B_e$	$\alpha$	$D_e$	$r_e$	$I$
$^2\Sigma$ . . .	0,8121	0,0056	$-1,096 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$	1,402 Å	$34,109 \cdot 10^{-40}$
$^2\Pi_{1/2}$ . .	0,7613	0,0055	$-1,151 \cdot 10^{-9} \text{ „}$	1,446 Å	$36,385 \cdot 10^{-40}$
$^2\Pi_{3/2}$ . .	0,7645	0,0055	$-1,167 \cdot 10^{-9} \text{ „}$	1,443 Å	$36,233 \cdot 10^{-40}$

( $I$  = Trägheitsmoment). Die Spaltungsmöglichkeiten des Mol. werden erörtert. (Proc. phys. Soc. 47. 247—57. 1/3. 1935.) ZEISE.

**R. K. Asundi, R. Samuel und M. Zaki-Uddin**, *Die Bandensysteme von Cadmiumfluorid*. Reines  $CdF_2$  wird in ausgebohrte Cu- oder Graphitstäbe eingetragen u. ein 110-V-Bogen zwischen ihnen erzeugt. Bei einer Stromstärke von 5 Amp. entstehen die CdF-Banden zwischen 6000 u. 6300, sowie 5300 u. 5530 Å mit optimaler Intensität. Obwohl der ganze mit Quarz- u. Glasoptik zugängliche Spektralbereich bis zu 9000 Å

mit Instrumenten von geringer Dispersion durchforscht wird, werden keine weiteren Banden gefunden. Die in den genannten Bereichen beobachteten Banden sind ihrem Aussehen nach den CaF-Banden sehr ähnlich. Sie werden mit einem ZEISSschen 3-Prismenglasspektrograph (Dispersion ca. 35 Å/mm zwischen 6600 u. 6000 Å bzw. 25 Å/mm zwischen 5500 u. 5300 Å), sowie mit einem kleinen Konkavgitter (30 000 Linien pro Zoll; Dispersion ca. 10 Å/mm in 1. Ordnung) aufgenommen. Zum Vergleich werden die Cu-, Cd- und einige Fe-Linien benutzt. Im Falle der Prismenspektrogramme werden die Wellenlängen mittels der gewöhnlichen HARTMANNschen Dispersionsformel berechnet. Der wahrscheinliche Fehler beträgt ca. 0,3 Å für die Prismenplatten u. 0,1 Å für die Gitterplatten. Die beiden dem Cd<sup>F</sup> zugeschriebenen Emissionssysteme im Orange bzw. Gelbgrün werden analysiert; sie beruhen wahrscheinlich auf einem Übergang vom Typus  ${}^2I \rightarrow {}^2\Sigma$  bzw.  ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ . Nach der Schwingungsanalyse dürften beide Systeme einen gemeinsamen unteren Zustand  ${}^2\Sigma$  besitzen, der vermutlich den Grundzustand darstellt. Die Ursprünge der Systeme liegen bei ca. 16 558 bzw. 18 871 cm<sup>-1</sup>. Die Schwingungskoeff.  $\omega_e$  u.  $x_e \omega_e$  haben folgende ungefähre Werte: 694,3 bzw. 4,96 cm<sup>-1</sup> für den unteren  ${}^2\Sigma$ -Zustand, 704,4 bzw. 5,74 cm<sup>-1</sup> für den  ${}^2I$ -Zustand, u. 672,4 bzw. 5,14 cm<sup>-1</sup> für den angeregten  ${}^2\Sigma$ -Zustand. Die Spaltungsenergien werden durch lineare Extrapolation der Schwingungsterme zu 3,0 oder 2,8 V (Grundzustand  ${}^2\Sigma$ ), 2,7 V (Anregungszustand  ${}^2I$ ) u. 2,7 V (Anregungszustand  ${}^2\Sigma$ ) geschätzt u. hiermit die Potentialkurven gezeichnet. (Proc. phys. Soc. 47. 235—46. 1/3. 1935. Aligarh, Muslim-Univ.) ZEISE.

**Irishiksha Trivedi**, Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Schwefel(2)chlorid und Thionylchlorid und ihre Konstitution. Für S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sind zwei Konst.-Formeln im Gebrauch: Cl—S—S—Cl u. S=S=Cl<sub>2</sub>. Vf. führt auf Grund von Absorptionsunterss. an den Dämpfen der beiden Stoffe einen Entscheid herbei. Als Lichtquelle diente ein H<sub>2</sub>-Entladungsrohr. Das Absorptionsgefäß bestand aus Pyrexglas (2 m lang) mit aufgekitteten Quarzglasfenstern. Um etwaige Zersetzungsprodd. zu entfernen, lag das Rohr dauernd an der Pumpe. Die Vers.-Temp. betrug 17°, der Druck < 0,1, 0,1, 2, 5, 7 u. 10 mm Hg. Die Aufnahmen wurden mit einem Quarzspektrographen auf mit Paraffin sensibilisierten Platten gemacht, so daß die Unterss. bis etwa 1850 Å ausgedehnt werden konnten. — Bei Drucken unter 0,1 mm Hg zeigten beide Stoffe zwei Gebiete kontinuierlicher Absorption, die durch einen schmalen Durchlässigkeitsbereich getrennt waren. Die langwelligen Enden der Absorptionsgebiete lagen für S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 2740 bzw. 2135 Å (bei ca. 0,1 mm Hg), für SOCl<sub>2</sub> bei 2980 bzw. 2040 Å (bei < 0,1 mm Hg). Sie verschoben sich mit steigenden Drucken nach Rot. Der Wellenlängendifferenz der langwelligen Enden entspricht beim S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die Energiedifferenz  ${}^3P - {}^1D$  des S, beim SOCl<sub>2</sub> die des O. Hieraus folgt: Die Konst.-Formel für S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist S=S=Cl<sub>2</sub>. Zwischen S bzw. O u. dem SCl<sub>2</sub>-Rest besteht Elektronenbindung. (Proc. Acad. Sci. Unit. Prov. Agra and Oudh 4. 263—68. Febr. 1935. Allahabad, Brit.-Indien, Physikal. Inst. d. Univ.) WINKLER.

**Max Pestemer und Paula Bernstein**, Über die Beeinflussung der Absorption wässriger Cu<sup>++</sup>, Cu<sup>+</sup>, Fe<sup>++</sup>, Ru<sup>+++</sup> und Sm<sup>+++</sup>-Ionenlösungen durch Calciumchlorid-zusatz, ein Beitrag zu den Chromophorthorien. Nach einigen Bemerkungen über die älteren (vor der Aufstellung des RUTHERFORD-BOHRschen Atommodells mitgeteilten) Chromophorthorien u. über die neueren Anschauungen vom Absorptionsmechanismus geben Vff. einen Überblick über die Gedankengänge LADENBURGs (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 26 [1920]. 262), der die Verteilung der gefärbten Ionen über das period. System untersuchte. Färbung trat bei edelgasunähnlicher Elektronenkonfiguration oder überhaupt bei geringerer Festigkeit der Elektronenbindung auf, sie ist vergesellschaftet mit dem Auftreten von Paramagnetismus. FAJANS brachte die Deformation der äußeren Elektronenkonfiguration durch Lösungsm. u. Fremdionen mit Änderungen in den Absorptionseigg. in Zusammenhang. Für Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup> u. Ru<sup>+++</sup> sind die äußeren Elektronengruppen unbesetzt. Der Verlauf ihrer Absorptionskurve wird demnach durch Fremdionenzusatz stark beeinflusst. Beim Sm<sup>+++</sup> liegt dagegen die unbesetzte Elektronengruppe nicht außen (4<sub>5</sub> im STONERSchen Schema). Der Fremdionenzusatz verursacht daher keine Verschiebung der (im Gegensatz zu den verwaschenen Banden der anderen Ionen) ausgeprägt strukturierten Absorptionsbande. Eine Lockerung der Elektronenbindung kann auch mit unvollkommener Absättigung der vom Elektronendral herrührenden, magnet. Kräfte verknüpft sein, was in organ. Molekülen häufig der Fall ist. Der von den Vff. skizzierte Chromophorbegriff gestattet demnach die Absorption der Lsgg. organ. wie anorgan. Stoffe zu ver-

stehen. (Z. anorg. allg. Chem. **223**. 121—28. 7/6. 1935. Graz, Inst. f. theoret. u. physikal. Chemie d. Univ.)

WINKLER.

**Otto Redlich**, *Eine allgemeine Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen isotoner Molekeln (nebst Bemerkungen über die Berechnung harmonischer Kraftkonstanten)*. Gelegentlich der Auswertung von RAMAN-Messungen am  $\text{CDCl}_3$  stellt Vf. eine Beziehung zwischen den Frequenzen ein u. desselben Schwingungstypus von 2 isotopen Moll. auf, in die nur die Atommassen u. Trägheitsmomente, aber nicht die Kraftkonstanten eingehen. Bei der Ableitung jener Beziehung wird ein harmon. Charakter der Schwingung u. Gleichheit der Kraftkonstanten der isotopen Moll. vorausgesetzt. Ferner wird die Determinante, die einen Zusammenhang zwischen den Schwingungsfrequenzen u. den harmon. Kraftkonstanten herstellt, auf eine Form gebracht, die sich als Ausgangspunkt für die Durchrechnung besonderer Fälle eignet. — Die abgeleitete Beziehung wird am Beispiel des  $\text{CHCl}_3$  u.  $\text{CDCl}_3$  geprüft (unveröffentlichte Messungen von [PORDES]). Hierbei ergibt sich für den symm. Schwingungstypus eine Differenz zwischen den berechneten u. gemessenen Verhältnissen der Frequenzprodd., die merklich größer als der Meßfehler u. wohl auf den anharmon. Schwingungscharakter zurückzuführen ist. Für den entarteten Schwingungstypus ergibt sich dagegen angenäherte Übereinstimmung zwischen Rechnung u. Messung. (Z. physik. Chem. Abt. B. **28**. 371—82. April 1935. Wien, Techn. Hochschule, Inst. f. physikal. Chem.)

ZEISE.

**E. Bright Wilson jr.**, *Die Normalschwingungsfrequenzen des ebenen quadratischen Moleküls  $\text{AB}_4$  in Bezug auf die Struktur des Nickelcarbonyls*. DUNCAN u. MURRAY (vgl. C. **1935**. I. 2966) haben auf Grund mechan. Modellvers. auf eine ebene Struktur für  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  geschlossen. Vf. hält ihre Schlußweise nicht für zwingend, da eine Reihe von mechan. Schwingungen, die von den genannten Autoren beobachteten Ramanlinien zugeordnet werden, nach der Theorie im Ramaneffekt verboten sind. Vf. behandelt das Problem nach einer früher von ihm angegebenen Methode (vgl. C. **1934**. II. 3911) analyt. u. zwar korrekt als 9-atomiges Modell. Nach seiner Meinung ist dieses Verf. dem mechan. Modellvers. überlegen. Endgültige Schlüsse bezüglich der Struktur des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  werden nicht gezogen. (J. chem. Physics **3**. 59. Jan. 1935. Mallinckrodt, Chemical Labor. Harvard Univ.)

DADIEU.

**Edward J. Salstrom** und **Louis Harris**, *Ramanspektren geschmolzener Salze*. Es werden die Ramanspektren von geschmolzenem  $\text{ZnCl}_2$  u.  $\text{ZnBr}_2$  bei Temp. zwischen 400 u. 500° aufgenommen. In vollständig reinem Zustande greifen die Salze Pyrexröhren unterhalb 500° auch während sehr langer Einw. nicht an. Die Intensitäten der STOKESschen u. anti-STOKESschen Linien sind von vergleichbarer Intensität, was bei der hohen Temp. zu erwarten ist. Die Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren an den gleichen oder ähnlichen Salzen in den verschiedenen Aggregatzuständen verglichen u. diskutiert. Daß die Ramanlinien bei so hoher Temp. bestehen bleiben, beweist, daß sie nicht Schwingungen im Krystallgitter, sondern den Schwingungen des Mol. selbst zugehören. Der Ramanbefund spricht gegen ein lineares Modell bei  $\text{ZnCl}_2$  u.  $\text{ZnBr}_2$ . (J. chem. Physics **3**. 241—42. April 1935. Research Labor. of Physical Chemistry. Instit. of Technology Massachusetts.)

DADIEU.

**R. W. Ditchburn** und **H. J. J. Braddick**, *Absorption von Licht in Gasen*. In Fortführung früherer (C. **1934**. I. 1288) Verss. haben die Autoren die Lichtabsorption durch Cs-Dampf in Ggw. von He gemessen. Bereits 3 cm He genügen, um die Absorption des Cs auf die Hälfte des Wertes im Vakuum herabzusetzen. Durch einen ähnlichen Effekt läßt sich vielleicht der Befund anderer Autoren deuten, daß die Absorption in Hg-, Zn- u. Cd-Dämpfen einer zwischen 1 u. 2 liegenden Potenz des Dampfdrucks proportional ist. Nach diesen u. anderen Ergebnissen ist es nicht mehr möglich, anzunehmen, daß die Absorption eines Gases einfach proportional der Konz. der absorbierenden Atome oder Moll. sei. Zahlreiche Berechnungen würden hiernach revisionsbedürftig sein. (Nature, London **134**. 935. 15/12. 1934. Dublin, Trinity College, Phys. Lab.)

ZEISE.

**Hans Betz**, *Das elektrisch erregte Phosphoreszenzleuchten dünner Schichten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von Fremdstoffzusätzen*. Auf Al mit 0,05% Si u. 0,05% Fe wird durch elektr. Formierung ein homogener Oxydfilm erzeugt. Dieser wird bei Feldstärken von 10<sup>7</sup> V/cm durch die hindurchfließenden Elektronen zur Phosphoreszenz erregt. Durch Cr, Cu, Fe oder Mg, welches dem Al zulegiert ist, wird die Helligkeit des Leuchtens nicht wesentlich beeinflusst; durch Zn wird sie etwas vermindert. Durch Mn wird sie stark erhöht, wobei sie mit steigenden Mengen zunächst rasch wächst u. dann einem Sättigungswert zustrebt, der schon zwischen 1 u. 2% Mn erreicht ist.

Dieser übertrifft die Helligkeit des reinen Al um so mehr, je niedriger die Formierungsspannung u. damit die Dicke der Oxydschicht ist. Bei 18 V beträgt die Sättigungshelligkeit das 20-, bei 75 V das 6-fache derjenigen des reinen Al. (Z. Physik 95. 189—97. 4/6. 1935. Dresden, Techn. Hochschule, Institut für allgemeine Elektrotechnik.) KUTZ.

**Eiichi Iwase**, *Über das Fluoreszenzspektrum des Apatites im ultravioletten Lichte.* Das Fluoreszenzspektrum einer Anzahl von Apatitstufen wird mit Hilfe eines Flüssigkeitsprismaspektrographen aufgenommen. 2 Typen lassen sich unterscheiden. 1. Die Stufen des Ashioer Typus sind starke Leuchter u. ihre Fluoreszenzspektren bestehen aus sehr breiten Banden. 2. Die Stufen des Kurokuraer Typus leuchten schwach. Ihr Spektrum besteht aus einer Anzahl schmaler Banden. Die Apatite der ersten Gruppe haben tafelförmige Kristalltracht u. kommen in Metallerzadern vor, die der zweiten Gruppe treten säulenförmig auf u. kommen in bas. Eruptivgesteinen vor. Die beobachteten Unterschiede dürften mit dem Geh. an Verunreinigungen aus den Lagerstätten (Cu, Mn, seltene Erden) in Zusammenhang stehen. — Die Mikrophotometerkurven der Fluoreszenzspektren sind wiedergegeben. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 27. 1—9. VIII Tafeln. April 1935. [Orig.: dtsh.]) KUTZELNIGG.

**N. A. Prileshajewa**, *Der Nachweis des atomaren Jods bei der optischen Dissoziation von Salzdämpfen.* Bei Einw. von ultraviolettem Licht,  $\lambda < 2500 \text{ \AA}$ , auf mit Teslaströmen angeregte Dämpfe von Jodiden wird eine Verstärkung der atomaren J-Linie  $2062 \text{ \AA}$  beobachtet. Im Falle des  $\text{HgJ}_2$  werden auch die Banden  $2114\text{—}2160$  u.  $2168\text{—}2240 \text{ \AA}$  verstärkt. Die Analyse der Schwingungsstruktur zeigt, daß diese Banden dem Mol.  $\text{HgJ}$  mit einem Schwingungsquantum  $\omega'' = 125 \text{ cm}^{-1}$  zugehören. Die Intensitätssteigerung der Linie  $2062 \text{ \AA}$  u. der genannten Banden wird durch die gleichen Wellenlängen hervorgerufen, die die Fluoreszenz der  $\text{HgJ}_2$ -Dämpfe bewirken, die schon früher (TERENIN, C. 1927. II. 1931) als Photodissoziationsvorgang nach  $\text{HgJ}_2 + h\nu = \text{HgJ}^* + \text{J}$  erklärt wurde. Es scheinen also auch im vorliegenden Falle die Prodd. dieser Dissoziation aufzutreten. — Nach der gleichen Methode kann auch die Abspaltung von atomarem J bei der opt. Dissoziation von  $\text{NaJ}$  u. von  $\text{J}_2$  nach  $\text{NaJ} + h\nu = \text{Na}^* + \text{J}$  bzw.  $\text{J}_2 + h\nu = \text{J}' + \text{J}$  nachgewiesen werden. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisicheskoi Chimii] 5. 1232—38. 1934. Leningrad, Opt. Staatsinst., Photochem. Lab.) R. K. MÜLLER.

**Jean Rouleau**, *Mechanismen der Photospannung bei oxydierten Kupferfolien.* Um den BECQUEREL-Effekt an Cu-Elektroden vom Sperrschichteffekt unterscheidend zu können, stellt Vf. im Anschluß an die Arbeit von ATHANASIU (C. 1935. II. 484) fest, daß völlig oxydierte Cu-Folien in allen Lösungsm. im Gegensatz zum BECQUEREL-Effekt dieselbe Photo-EK. geben, die für den Sperrschichteffekt charakterist. ist. Das spektrale Minimum liegt in der Gegend von  $4700 \text{ \AA}$ . Wenn man dagegen ein n. Sperrschichtelement, das durch therm. Oxydation hergestellt ist, in Lsg. taucht, läßt sich außer dem Sperrschichtvorderwandeffekt ein zweiter Photoeffekt feststellen, dessen photoelektrochem. Natur daran erkennbar ist, daß er vom Elektrolyten abhängt u. in Cu-Lsg. verschwindet. Sein spektrales Maximum liegt bei  $3900 \text{ \AA}$ . Wenn das Cu bei tieferer Temp. mit reinem  $\text{O}_2$  an der Oberfläche zu reinem  $\text{CuO}$  oxydiert wird, so erhält man nur den zweiten Effekt. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 200. 920—22. 11/3. 1935.) BRAUER.

**G. P. Barnard**, *Eine neue Selen-Schwefel-Gleichrichterphotozelle.* Um die Sperrschichttheorie von Photoelementen zu prüfen, untersucht Vf. eine große Zahl von Zellen, deren Herst. erstmalig genau beschrieben wird. Se wird mit  $1\text{—}10\%$  S geschn. u. bei  $200^\circ$  auf einer dünnen Fe-Platte ausgegossen u. dünn gewalzt, dann bei  $160$  bis  $180^\circ$  getempert. Dann wird durch Kathodenzerstäubung ein Metallfilm aufgebracht, wobei sich Ag, Au u. Pt am besten bewähren. Die Empfindlichkeit der Zellen hängt stark von den Einzelheiten der Vorbehandlung ab. Vf. gibt ein elektr. Ersatzschema für die Zelle u. bestimmt an Zellen mit verschiedenen aufgestäubten Metallschichten die Spannung bei unendlich hohem äußeren Widerstand u. den Kurzschlußstrom bei Variation der Lichtintensität u. der beleuchteten Fläche. Es werden einige Formeln abgeleitet, die das Verh. der Zellen unter den Versuchsbedingungen beschreiben. Die theoret. Formel  $I = \alpha \{ \exp. [\beta V] \} \{ 1 - \exp. [-e V/K T] \}$ , wo  $I$  den vom Metall zum Halbleiter fließenden Strom,  $V$  die Spannung,  $e$  die Elementarladung u.  $\alpha$  u.  $\beta$  Konstanten sind, von denen  $\alpha$  temperaturabhängig ist, während  $\beta$  die Abhängigkeit des Elektronendurchtritts von  $V$  bestimmt, wird vom Vf. geprüft. Für  $\beta$  hat FRENKEL (C. 1932. II. 3840) den Wert 1,5 theoret. abgeleitet. Vf. findet für seine Zellen einen 10-fach höheren Wert, der jedoch bei Verkleinerung der belichteten Fläche sich dem

FRENKELschen Wert nähert. Die spektrale Empfindlichkeit der Zellen variiert nur wenig mit dem aufgestäubten Metall u. seiner Schichtdicke, die zwischen  $10^{-6}$  u.  $10^{-7}$  cm liegt. Bei intensiver Belichtung beträgt die elektr. Ausbeute der Zelle etwa 5%. Für exaktes Arbeiten sollen Ströme von 100 Mikroamp. nicht überschritten werden. (Proc. phys. Soc. 47. 477—501. Mai 1935. Nation. Phys. Lab. London.) BRAU.

**W. A. Ioffe**, *Der Kerreffekt in Lösungen*. Die Best. der KERR-Konstanten von Nitrobenzol in Paraffinöl, Bzl., Heptan u.  $CCl_4$  in Abhängigkeit von der Konz. zeigte, daß in der Lsg. zwei Zustände der polaren Moll. vorliegen. Angefangen von einer gewissen, für jedes Lösungsm. bestimmten Konz., beginnt sich das Dipolmoment der aufgel. Moll. zu ändern, wie aus dem Anstieg der Kurve ersichtlich ist. Die Best. der Molekularkonstante (nach STUART u. VOLKMANN, C. 1933. I. 2047) zeigte, daß dieselbe bis zu einem gewissen Konz.-Grad unverändert bleibt, dann beginnt sie abzunehmen u. strebt der Molekularkonstante des reinen Nitrobenzols zu. Weiter zeigte sich eine Abhängigkeit der KERR-Konstante von der Temp. Dies bestätigt die Annahme, daß in einer 6%ig. Lsg. die Moll. des Nitrobenzols in Bzl. nicht assoziiert sind. Die Molekularkonstante des Nitrobenzols bleibt somit bis zu einer für jedes Lösungsm. bestimmten Konz. konstant, dann beginnt sie abzunehmen, wobei die Assoziierung der Dipole beginnt. (C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.] 3. 491—96. 1934. Leningrad, Akad. d. Wissenschaften, STEKLOW-Inst.) KLEVER.

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

**R. J. W. Le Fèvre**, *Eine Beziehung zwischen der dielektrischen Polarisation einer gelösten Substanz und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels*. Vf. teilt mit, daß die Gleichung  ${}_0P_1/{}_0P_2 = K [(\epsilon_2 + 2)/(\epsilon_1 + 2)]$ , in der  ${}_0P_1$  u.  ${}_0P_2$  die Orientierungspolarisationen einer Substanz in 2 Lösungsmm. mit den DE.  $\epsilon_1$  u.  $\epsilon_2$  sind, für einen weiteren Bereich der  $\epsilon_1 - \epsilon_2$ -Werte gültig zu sein scheint als die von JENKINS (C. 1934. I. 106) u. MÜLLER (C. 1935. I. 3775) vorgeschlagenen Gleichungen. Folgende Gruppen wurden untersucht: 1. Lösungspaare, 2. eine Lsg. u. die Substanz im Gaszustand, 3. eine Lsg. u. die fl. Substanz für sich. Für die zu 1. gehörenden Fälle ist  $K$  ungefähr gleich 1 (Lösungsmm. Chlf., Chlorbenzol, Anilin u. die gewöhnlichen unpolaren Lösungsmm.), für die zu 2. gehörenden (wo  $\epsilon_2$  gleich 1 angenommen wird) ist  $K$  ungefähr gleich 1,2, u. für 3. ( $\epsilon_1$  gleich der DE. der fl. Substanz) scheint der Wert von  $K$  zwischen 1 u. 2 zu liegen u. einige Klassenspezifität aufzuweisen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 316. 5/4. 1935. London, Univ. Coll.) CORTE.

**D. J. Shurawlew**, *Einfluß von Adsorptionsschichten auf die dielektrische Konstante von dispersen Systemen*. Für die DE. von dispersen Systemen wird eine Formel abgeleitet, die das Vorhandensein von Adsorptionsschichten auf den dispersen Teilchen mit berücksichtigt. Ein Zusatz von Emulgatoren in Mengen, die die DE. des Dispersionsmediums merklich nicht verändern, kann eine Abhängigkeit der DE. des dispersen Systems von der Größe der Teilchen hervorrufen, so daß es möglich ist, die Teilchengröße zu bestimmen. Auf Grundlage der Messungen von PIEKARA (C. 1932. II. 1602) wurde die Dicke der Adsorptionsschichten auf den Emulsionsteilchen der Gemische von W. u. A. in Paraffinöl berechnet, wobei eine Größenordnung von  $3,5 \cdot 10^{-5}$  cm erhalten wurde. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisicheskoi Khimii] 5. 784—89. 1934. Moskau, DSERSHINSKI-Inst. f. Wärmetechnik.) KLEVER.

**W. Jackson**, *Der Mechanismus des dielektrischen Verlustes in Paraffinwachs-lösungen bei hohen Radiofrequenzen*. Die Beziehungen zwischen den dielektr. Eigg. fester Isolierstoffe u. ihrer chem. u. physikal. Konst. sind noch weitgehend ungeklärt. Vf. untersucht nun bei hohen Frequenzen den Energieverlustmechanismus von Paraffinwachs mit kleinen Prozentsätzen von Verunreinigungen bekannter chem. Zus. Besonders untersucht werden feste Lsgg. von Cetylpalmitat in Wachs. Es zeigt sich, daß die Änderung des Energieverlustes mit Frequenz u. Temp. in guter quantitativer Übereinstimmung steht mit der DEBYEschen Theorie der dielektr. Absorption, obwohl deren Grundlagen für den festen Zustand nicht zutreffen. Die Temp.-Abhängigkeit der „scheinbaren Viskosität“ des festen Paraffinwachs u. die experimentell erhaltenen Viskositätswerte für das geschmolzene Material führen zu dem Schluß, daß nur ein Teil des polaren Cetylpalmitatmoleküls im elektr. Wechselfeld schwingt. — Die Anwendbarkeit der DEBYEschen Theorie auf den vorliegenden Fall wird gezeigt an DE.- u. Leitfähigkeitsmessungen. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 150. 197—220. 1/5. 1935. Oxford, Magdalen College, Engineering Lab.) ETZRODT.

**David B. Langmuir**, *Temperaturänderung des Kontaktpotentiales*. Das Kontaktpotential eines thorierten W-Drahtes wurde für verschiedene Aktivierungszustände u. Temp. gemessen. Gleichzeitig wurden Emissionsmessungen vorgenommen. Der Logarithmus der Emission (beim Felde 0) gegen die Kontaktpotentialdifferenz ist eine gerade Linie mit genau der theoret. Neigung  $e/kT$ . Die Kontaktpotentialdifferenz zwischen dem aktivierten u. dem entaktivierten Zustand ist in dem untersuchten Temp.-Gebiet 1,5 Volt. Der Temp.-Koeff. des Kontaktpotentiales ist im entaktivierten Zustand  $0,71 \cdot 10^{-4}$  Volt pro Grad, im aktivierten Zustand  $1,8 \cdot 10^{-4}$ . (Physic. Rev. [2] 47. 813. 15/5. 1935. Massachusetts Inst. of Technology.) ETZRODT.

**Georges Déchéne**, *Über die elektrischen Widerstände am Kontakt von zwei halbleitenden Substanzen*. (Vgl. C. 1935. I. 2945.) Wenn ein elektr. Strom durch die Berührungsfäche zweier Halbleiter fließt, dann bildet sich an dieser Stelle ein scharfer Potentialsprung aus; dasselbe ist der Fall am Kontakt: Halbleiter/Metallelektrode (vgl. C. 1935. I. 27). Vf. hat folgende Kontakte bei verschiedenen Spannungen untersucht:  $HgO/Na_2CO_3$ ;  $HgO/CuSO_4$ ;  $Na_2CO_3/Cu_2O$ . Die beiden Substanzen wurden mit der hydraul. Presse in einer Ebonitform zusammengepreßt u. unter Verwendung von Hg-Elektroden untersucht. Die Potentialverteilung wurde durch Sonden aus Fe bestimmt. — Die mitgeteilten Ergebnisse einiger Verss. über den Einfluß der Spannung, der Stromrichtung, der Temp. u. des längere Zeit fließenden Stromes zeigen, daß die Vorgänge von ganz ähnlicher Art sind wie die am Kontakt eines Halbleiters mit einem Metall (vgl. l. c.). Der Übergang von elektr. geladenen Teilchen (Ionen oder Elektronen) durch die Grenzfläche des Halbleiters führt zur Ausbildg. eines starken elektr. Feldes an dieser Fläche. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 648—51. 18/2. 1935.) SKALIKS.

**Ostap Stasiw**, *Thermoelektrische Spannungen in Salzkristallen mit Farbzentren*. Mit Benutzung von Salzkristallen wird ein Modellvers. für die Entstehung einer Thermospannung beschrieben. Der eine „Draht“ besteht aus einem klaren KCl-Krystall, der zweite aus einem solchen mit Farbzentren. Die Temp. beider Lötstellen darf  $700^\circ$  nicht überschreiten, damit die Beweglichkeit der positiven Ladungen hinter der der Elektronen zurückbleibt. Mit einer h. Lötstelle von  $700^\circ$  kann man bei Abkühlung der zweiten Lötstelle Thermospannungen bis zu 0,4 V beobachten. Die Temp.-Abhängigkeit der Thermospannungen läßt die Beweglichkeiten der positiven Ladungen berechnen. Sie ergeben sich in guter Übereinstimmung mit in Krystallkonz.-Elementen gemessenen Werten. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. II. [N. F.] 1. 199—202. 1935. Göttingen, I. Physikal. Inst. d. Univ.) LESZYNSKI.

**W. J. de Haas, J. de Boer und G. J. van den Berg**, *Der elektrische Widerstand von Cadmium, Thallium und Zinn bei tiefen Temperaturen*. Vf. messen den Temp.-Verlauf von hexagonalem Cd u. Tl u. von tetragonalem Sn zwischen 1 u.  $20^\circ$  absol. nach der früher (C. 1934. II. 2374) angegebenen Methode. Die aus der MATTHIESENschen Regel berechneten „idealen“ Widerstandskurven ergeben für Cd einen Anstieg mit der 4,5., für Sn mit der 4. Potenz der absol. Temp. Der Widerstandsverlauf von Tl ist dagegen nicht durch eine einfache Potenz der Temp. darzustellen. (Physica 2. 453—59. Mai 1935. Leiden, Kamerlingh Onnes Lab.) BÜCHNER.

**C. J. Gorter**, *Bemerkung zur Supraleitfähigkeit von Legierungen*. Vf. diskutiert als Erklärung für anomale Erscheinungen bei supraleitenden Legierungen die Möglichkeit, daß in diesen supraleitende Gebiete auftreten, die kleiner sind als die Eindringtiefe eines Magnetfeldes. Darin könnte dann auch Supraleitung oberhalb des magnet. Schwellenwertes bestehen. (Physica 2. 449—52. Mai 1935. Haarlem, Natuurkundig Laboratorium van Teyler's Stichting.) BÜCHNER.

**H. J. Seemann**, *Weitere Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit metallischer Mischphasen in tiefer Temperatur (CuPt-Legierungen)*. Vf. untersuchte zwei Pt-Cu-Legierungen (mit 70 u.  $75\%$  Pt), die zu dem Konz.-Bereich gehören, in dem sich die ungeordnete kub. Cu-Pt-Mischphase in eine geordnete Atomverteilung ebenfalls kub. Struktur umwandelt. Diese Umwandlung machte sich bei den Verss. des Vf. durch einen Abfall des spezif. Widerstandes nach dem Temp. bemerkbar. Der Widerstand der beiden Legierungen wurde bei  $273^\circ$  absol. u. bei der Temp. des fl.  $O_2$ ,  $N_2$  u.  $H_2$  nach verschiedenen Wärmebehandlungen gemessen. Bei der  $70\%$ ig. Pt-Legierung nahm das Verhältnis  $w_T/w_{273}$  annähernd linear mit fallender Temp.  $T$  ab (wie bei früher untersuchten  $Cu_3Pt$ -Legierungen). Bei der  $75\%$ ig. Pt-Legierung nahm dagegen der Quotient bei  $80^\circ$  absol. sprunghaft ab. Es wird angenommen, daß diese Erscheinung ferromagnet. Ursprungs ist; mit Supraleitung hat sie nichts zu tun.

(Z. Physik 95. 97—101. 14/5. 1935. Berlin, Inst. f. angew. Metallkunde d. Techn. Hochschule.) WINKLER.

**Pierre Jolibois**, *Über ein neues Elektrolysenverfahren*. Vf. verallgemeinert das Resultat der vorigen Arbeit (vgl. C. 1935. I. 1015) u. führt Unterss. mit einer homogenen Salzlsg. aus. Wird der als Kathode dienende Pt-Draht einige mm über der Badoberfläche angebracht u. eine Stromquelle von hoher Spannung verwandt, so wird an Stelle der bei einer n. Elektrolyse erhaltenen metall. Ndd. von Cu u. Ag, aus einer CuSO<sub>4</sub>-Lsg. Kupferhydroxyd u. aus einer AgNO<sub>3</sub>-Lsg. Silberhydroxyd erhalten. Es wird angenommen, daß W. u. Salz parallele Zers. erleiden. Die sonst stattfindende sekundäre Rk. zwischen H u. dem Metalloxyd ist hier unterbunden, H wird von dem elektr. Feld auf der Oberfläche des Bades angezogen u. an der Kathode verbrannt. Der Nd. des Oxyds bleibt zurück. Es wird daraus, als Bestätigung der Hydratationshypothese der Ionen, der Schluß gezogen, daß die gel. Salzmoleküle von W.-Molekülen eingeschlossen sind. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1469—70. 24/4. 1935.) GAEDE.

**W. J. Shutt**, *Anodische Passivierung*. Vf. wendet sich gegen die von ARMSTRONG u. BUTLER (vgl. C. 1934. I. 1621) gezogene Schlußfolgerung, daß ihre Ergebnisse (vgl. SHUTT u. WALTON, C. 1934. II. 3735) sich durch Diffusionsformeln wiedergeben lassen u. dadurch wahrscheinlich in keinem Sinn ein Maß für den endgültigen Passivierungsprozeß sind, wenn der letztere auch nach einem Mechanismus verläuft, wie er von SHUTT u. WALTON angegeben ist. Vf. bringt deshalb die Hauptgründe, die sie bewegen hatten, von der Existenz einer merklichen Diffusionsschicht bei ihren Verss. abzusehen. Er nimmt an, daß das kräftige Rühren die Diffusionsschicht zu Molekülar Dimensionen reduziert hat u. daß die unter solchen Bedingungen erhaltenen Daten ein Maß für die Bldg. des Adsorptionsfilms sind. Auf den Einwand von ARMSTRONG u. BUTLER, daß einige ihrer K-Werte so groß sind, daß sie viele Molekülschichten adsorbierter Ionen darstellen, entgegnet Vf., daß die adsorbierte Chloridschicht nicht als stat. System, in dem Sinne wie der sich bildende Oxydfilm, betrachtet wird. Es wird angenommen, daß die Ionen im adsorbierten Zustand nur kurze Lebensdauer haben u. daß sich ohne Strom rasch ein dynam. Gleichgewicht einstellt. Bei Stromdurchgang werden die verfügbaren Ionen entladen u. die darauffolgenden Rkk. hängen von der Natur dieser Ionen ab. (Trans. Faraday Soc. 31. 636—37. April 1935. Liverpool, Univ., Muspratt Lab. of Physical and Electrochem.) GAEDE.

**Kotarô Honda** und **Yosomatsu Shimizu**, *Magnetismus von Zinn*. RAO (C. 1935. I. 3110) hatte berichtet, daß Pulver von weißem Zinn mit abnehmender Teilchengröße vom paramagnet. in den diamagnet. Zustand übergeht. Vff. hatten früher (C. 1934. I. 671. 2098) den gleichen Effekt beobachtet bei der Kaltbearbeitung von weißem Sn. Aus der Annahme, daß die Gitterkonstante an der Oberfläche eines Metalles (bis zu einigen Hundert Gitterschichten tief) etwas größer als im Inneren ist, ergibt sich, daß die mittlere Gitterkonstante bei kleinen Teilchen immer mehr wächst, je kleiner diese sind, also der gleiche Effekt, wie bei der Kaltbearbeitung. Vff. erklären deshalb den von RAO beschriebenen Effekt in der gleichen Weise wie die von ihnen gefundene Suszeptibilitätsumkehr (vgl. hierzu C. 1934. I. 671). (Nature, London 135. 108. 19/1. 1935. Sendai, Japan, Research Inst. f. Iron, Steel and other metals.) ETZRODT.

**Ibrahim Fakidov** und **B. G. Lasarev**, *Hall-Effekt im festen Gallium*. An einem Ga-Plättchen von  $2,3 \times 10^{-2}$  cm Dicke wurde für drei verschiedene Werte des Primärstroms bis zu 1 Amp. u. für verschiedene Intensitäten des Magnetfeldes bis zu 16 300 Gauss der HALL-Effekt gemessen. Die primären u. sekundären Elektroden bestanden aus Cu-Platten, die mit dem Ga punktförmigen Kontakt bilden. Das Zeichen von R wurde durch Vergleich mit Cu als n. negativ bestimmt. Die Messungen ergaben einen Effekt von  $R = -6,3 \times 10^{-4}$  CGSM. Ga ist Supraleiter. Bei einer spezif. Leitfähigkeit bei Zimmertemp. von  $\sigma = 1,9 \times 10^4$  erhält man  $R\sigma = 12$ . (Physik. Z. Sowjetunion 7. 677—78. 1935. Swerdlowsk, Physikal.-Techn. Inst. d. Urals.) GOTTFR.

**D. Shoenberg**, *Bemerkung zum Halleffekt und zur magnetischen Widerstandsänderung*. Auf Grund einiger Experimente von VERLEGER (C. 1933. I. 2061) hatte KOHLER (C. 1935. I. 203) die Richtigkeit der üblichen Annahme, daß der lineare HALL-Effekt ausschließlich senkrecht zum Strom auftritt, bezweifelt. Die vorhandenen Versuchsdaten sind widerspruchsvoll. Vf. macht deshalb einen einfachen Vers. mit einem Bi-Krystall u. findet gegenüber KOHLER die übliche Annahme in jeder Hinsicht bestätigt. — Ferner wird die Unsymmetrie des HALL-Effektes besprochen; einige

weitere Ergebnisse von KOHLER werden verallgemeinert. (Proc. Cambridge philos. Soc. 31. 271—76. April 1935. Trinity College.) ETZRODT.

**Walter C. Michels und Gladys White**, *Wärmeverluste von einem Wolframdraht in Helium*. Der Akkomodationskoeff. von He an W wurde zu 0,092 gefunden u. unter Berücksichtigung der therm. Ätzung infolge der zur Herst. reiner Oberflächen unerlässlichen Wärmebehandlung aus der therm. Emission nach TAYLOR u. LANGMUIR (C. 1934. I. 196) auf 0,069 korrigiert. (Bull. Amer. physic. Soc. 9. Nr. 5. 5. 1934. Bryn Mawr College u. Duke Univ.) ETZRODT.

**I. Gelperin und S. Ripss**, *Formeln zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd bei niedrigen (negativen) Temperaturen und hohen Drucken*. Die Beziehung der spezif. Wärme zu Druck, Temp. usw. wird ausgedrückt durch  $C_t = C_0 + ap + bp^2$ , worin  $C_t$  = Mol.-Wärme bei konstanter Temp. in Cal/kg,  $C_0$ ,  $a$  u.  $b$  = Koeff.,  $p$  = absol. Druck in kg/qcm,  $t$  = Temp. Die Formeln werden gesondert abgeleitet für  $C_t = f(p)$  bei  $t = \text{const}$  u.  $C_t^0 = f(p, t)$ . (Chimstroj [russ.: Chimstroj] 6. 599—602. 1934.) SCHÖNFELD.

**F. M. Jaeger, R. Fonteyne und E. Rosenbohm**, *Die genaue Messung der spezifischen Wärmen fester Stoffe bei höheren Temperaturen*. XVIII. *Über die Benutzung von evakuierten Dewar-Gefäßen in dem Metallblockcalorimeter als Kontrolle der Abkühlungsgeschwindigkeit*. (XVII. vgl. C. 1935. I. 676.) ROTH u. WHITE verwerfen DEWAR-Gefäße bei genauen calorimetr. Bestst. Das gilt aber nur für schnell verlaufende Wärmeabgabe; bei langer Dauer des Vers. eignen sich DEWAR-Gefäße gut, wenn man die „NEWTONsche Abkühlungskonstante  $k$ “ laufend bestimmt; denn diese ändert sich lange Zeit. Auch wenn die Maximaltemp. (wie bei n. Metallen) in wenigen Minuten erreicht wird, sinkt  $k$  erst nach  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. auf einen konstanten Wert; bei Metallen mit verzögerter Umwandlung steigt  $k$  in derselben Zeit auf einen konstanten Wert, weil anfangs Umwandlungswärmen stören. Bei langer Vers.-Dauer ist man keinen Täuschungen ausgesetzt, u. bietet das DEWAR-Gefäß Vorteile. — Die Anordnung des Metallblocks im DEWAR-Gefäß wird verbessert. Eine Paraffinlage dazwischen erniedrigt  $k$ . Versilbern des DEWAR-Gefäßes u. Zwischenlegen von gefaltetem, dünnem Messingblech beschleunigt den Temp.-Ausgleich. Der Raum über dem Block wird mit einem Pertinaxdeckel (mit Bohrungen) abgedeckt, wodurch  $k$  wesentlich regelmäßiger u. die Versuchsdauer abgekürzt wird. — Die im DEWAR-Gefäß aufgestapelte Wärme kriecht hauptsächlich an der inneren Glaswand hoch. Die zur Erreichung eines konstanten „Ganges“ nötige Zeit wächst mit der Temp.-Erhöhung. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 38. 502—09. 1935. Groningen, Univ., Lab. f. anorgan. u. physikal. Chem.) W. A. ROTH.

**T. J. Poppema und F. M. Jaeger**, *Die genaue Messung der spezifischen Wärmen fester Stoffe bei höheren Temperaturen*. XIX. *Die spezifischen Wärmen von Zink, Magnesium und ihrer binären Legierung: MgZn<sub>2</sub>*. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Bei Zn sind die allotropen Umwandlungen nur unsicher bekannt. Vgl. konstatieren Diskontinuitäten in der  $c_p$ - $t$ -Kurve zwischen 160 u. 170° u. zwischen 330 u. 340°, doch fallen die Werte bei 180 u. 360° wieder auf die n. Kurve. Abkühlungs- u. Erhitzungskurven nach SALADIN weisen nicht auf wirkliche allotrope Umwandlungen hin. — Das Zn war im H<sub>2</sub>-Strom geschmolzen; es kann nur bis 360° untersucht werden.  $c_p$  ist oberhalb 100° (mit Ausnahme der Intervalle 165—175 u. 330—340°)  $-0,093\ 335 - 7,78 \cdot 10^{-7} \cdot t + 1,2708 \cdot 10^{-7} \cdot t^2$ ; bei 0° ist  $C_p = 5,935$ .  $C_v$  kann nur angenähert angegeben werden. — Das Mg war 99,93—100°/ig. Es konnte nur bis 550° untersucht werden.  $c_p = 0,241\ 306 + 1,052\ 84 \cdot 10^{-4} \cdot t - 4,725 \cdot 10^{-11} \cdot t^2$ ? — Die Verb. MgZn<sub>2</sub> war röntgenograph. homogen; sie wird bis 500° untersucht.  $c_p = 0,113\ 545 + 4,3804 \cdot 10^{-5} \cdot t$ . Gegenüber dem NEUMANN-KOPPSchen Gesetz sind die Molarwärmen zu klein; die Differenzen steigen stark mit steigender Temp. (bei 100° —1,06, bei 400° —6,81%). Die Verb. hat eine Röntgen-D. von 5,161; das Mol.-Vol. ist um 8% kleiner, als sich additiv berechnet. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 38. 510—20. 1935. Groningen, Univ., Lab. f. anorg. u. physik. Chem.) W. A. ROTH.

**J. A. Sselitzki**, *Über die Abhängigkeit der Dampfspannung einer Flüssigkeit vom äußeren Druck*. Es wird eine Ableitung der von SCHILLER angegebenen Gleichung für die Abhängigkeit des Dampfdruckes einer Fl. vom äußeren Druck:  $d p = d f \cdot \alpha / D$ , wo  $d$  u.  $D$  die Dampfdichte u. die D. der Fl.,  $d p$  die Änderung des Dampfdruckes,  $d f$  die zusätzliche Kraft, die auf die Grenzfläche zwischen Fl. u. Dampf wirkt, bedeuten, durchgeführt. Die Gleichung für die Erniedrigung des Dampfdruckes in verd. Lsgg. ebenso wie die Änderung des Dampfdruckes in Abhängigkeit von der Oberflächen-

form in Capillarröhrchen können als Einzelfälle der angegebenen Gesetzmäßigkeit betrachtet werden. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fitscheskoi Chimii] 5. 781 bis 783. 1934.)

KLEVER.

**Fritz Müller**, *Die Dampfdruckkurve des Thalliums bei sehr geringen Dampfdrücken*. (Vgl. C. 1934. II. 2363.) Dampfdrucke des Tl bei tieferen Tempp. sind nicht gemessen, aber für opt. Unterss. wichtig. Nach LADENBURG (1921) läßt sich aus der absol. Intensität einer Spektrallinie u. ihrem maximalen Absorptionskoeff. die Zahl der zur Absorption zur Verfügung stehenden Atome u. daraus der Dampfdruck berechnen. Die Resonanzlinie von 3776 Å eignet sich gut dafür, obwohl sich die absol. Intensität nicht direkt messen läßt; sie ist derjenigen der Linie 5350 Å gleich, die direkt bestimmt werden kann, ferner muß die Temp.-Abhängigkeit des maximalen Absorptionskoeff. der Linie 3776 Å gemessen werden. Vf. mißt bei 758°. Absol. Intensität 0,010<sub>8</sub>. Die Absorptionsmessungen werden zwischen 350 u. 500° durchgeführt, wo die Absorption von 0,00<sub>8</sub> auf 2,19, der Dampfdruck von 1,2<sub>2</sub> · 10<sup>-8</sup> auf 7,4<sub>0</sub> · 10<sup>-4</sup> mm steigt. Die Dampfdrucke schließen sich dem von GIBSON (1911) u. v. WARTENBERG (1908, 1913) bei höheren Tempp. gemessenen gut an, während die aus W. KUENS Messungen der Magneto-rotation (1926) abgeleiteten viel zu klein ausfallen (Grund: Hyperfeinstruktur). Für  $\log p = B - 52,23 \cdot A/T$  werden die Werte von A u. B für 350—1200° tabelliert. (Helv. physica Acta 8. 152—64. 1935. Zürich, Univ., physikal. Inst.) W. A. ROTH.

**Karl Jellinek** und **Hans-Andreas Wannow**, *Dampfspannungen und Aktivitäten vollständig und unvollständig mischbarer Metalle in flüssigen binären und ternären Legierungen mit einer und zwei flüchtigen Komponenten*. Zur Best. der Aktivitäten von Metallen in Legierungen eignet sich die Dampfdruckmethode besser als die Best. von EK. Vff. arbeiten nach der Überführungsmethode mit reinem (N<sub>2</sub>) u. finden meist keine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Reines Zn hat bei 700° 59,9, bei 785° 191,3 mm Dampfdruck. Untersucht werden die vollständig mischbaren Systeme Sn-Zn (700 u. 785°), Sn-Cd (700°) u. Sb-Zn (785°). Für die an Zn armen Legierungen gilt im System Sn-Zn das HENRYsche Gesetz  $a_{Zn} = k \cdot N_{Zn}$ , für die an Zn sehr reichen soll  $a_{Zn} = N_{Zn}$  sein (RAOULT). Die nicht großen Abweichungen von der RAOULTschen Geraden sind stets positiv u. kaum temperaturabhängig. Sn-Zn ist angenähert eine n. Lsg. Die partiellen molaren Mischungswärmen berechnen sich nach den Verss. der Vff. kleiner als nach KAWAKAMI's calorimetr. Messungen (1927), während sich bei anderen Systemen gute Übereinstimmung zwischen beiden Zahlenreihen ergibt. — Dampfdruck des Cd bei 700° 332,5 mm. Sn-Cd zeigt ebenfalls kleine positive Abweichungen gegen das RAOULTsche Gesetz. Die berechneten partiellen molaren Mischungswärmen sind mit den nach KAWAKAMI abgeleiteten fast ident. — Die Dampfspannungen von Sb werden zwischen 785 u. 1100° bestimmt u. unter der Annahme, daß der Dampf die Formel (Sb<sub>2</sub>) hat, berechnet (1,6—29,4 mm). Eine Änderung des Mol.-Gew. tritt in dem Gebiet nicht auf. Nach RUFF u. BERGDAHL (1910) wäre die Formel (Sb<sub>1,45</sub>), doch ist das unwahrscheinlich. Die molare Verdampfungswärme des Sb ist zwischen 900 u. 1100° —26,93 kcal. Bei 785° ist der Dampfdruck des Sb gegenüber dem von Zn zu vernachlässigen. Zwischen 100 u. 64 Atom-% Zn ist die Aktivitätskurve im System Zn-Sb bei 785° positiv, von 64—0 Atom-% Zn negativ. Zwischen 64 u. 50 Atom-% Zn ist der Abfall wegen der Bldg. der auch in der Schmelze bestehenden Verb. (KAWAKAMI) stark. — Das System Pb-Zn ist unvollständig mischbar; es wird bei 754 u. 653° untersucht. Die Aktivitätskurven des Zn sind stark positiv, die Mischungslücke (mit konstanter Aktivität) ist deutlich ausgeprägt. Die Aktivitäten des Zn sind dort fast 1, so daß sich das Ende der Mischungslücke auf tensimetr. Wege schlecht bestimmen läßt. In Pb-reichen Legierungen unterhalb der Mischungslücke ist die Temp.-Abhängigkeit der Aktivität u. damit die differentielle Mischungswärme groß (ähnlich wie nach KAWAKAMI). — Im System Cd-Zn sind beide Komponenten flüchtig. Die Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz sind für beide Komponenten positiv. Das DUHEM-MARGULESSche Gesetz gilt, die partiellen Mischungswärmen berechnen sich ähnlich wie nach KAWAKAMI. Zn-Cd gehorcht angenähert (wie Sn-Zn) den Gesetzen der regelmäßigen Mischung. — Das ternäre System Sb-Sn-Zn (mit einer flüchtigen Komponente) wird bei 785° untersucht. In Sb-reichen Gemischen ändert sich die Aktivität des Zn etwa wie im System Sb-Zn, in Sn-reichen ist die Kurve fast ideal: die Wrkkg. von Sb u. Sn können sich kompensieren. — Das System Pb-Sn-Zn ist unvollständig mischbar; es wird bei 653° untersucht. Bei kleinen Pb-Mengen sind die Aktivitäten des Zn denen im System Sn-Zn ähnlich, u. nähern sich mit steigendem Pb-Geh. immer mehr denen im System Pb-Zn mit Mischungslücke, doch läßt sich die

Mischungslücke im ternären System nicht angeben. Die Aktivität des Zn steigt mit steigendem Pb-Geh. stark an. — Das bei 700° untersuchte ternäre Gemisch *Cd-Sn-Zn* hat zwei flüchtige Komponenten. Der Cd- bzw. Zn-Geh. des Dampfes nimmt mit wachsendem Sn-Geh. zu (siehe graph. Darst. im Original). (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**. 346—62. Juni 1935. Danzig, Techn. Hochsch., Physikal.-chem. Inst.)

W. A. ROTH.

**W. Świętosławski**, *Beiträge zum Studium der Destillation von Azeotropengemischen*. Gemische von ähnlich konstituierten Verbb. mit einem oder zwei azeotrop. „Mitnehmern“ (entraîneurs) werden untersucht, die Verhältnisse bei ternären Gemischen in Kurven dargestellt. Mischt man Bzl. + A. + Toluol, so liegen die Kpp. zwischen denen der beiden azeotropen binären Gemische (Bzl. + A. u. Toluol + A.). Bei ungenügender A.-Menge dest. ein Gemisch beider Azeotrope über. Die Trennung von Bzl. u. Toluol wird durch den A.-Zusatz nicht verbessert. Enthält die Substanz C zwei Verunreinigungen A u. B, die mit D azeotrope Gemische geben, so kann man C fast rein dest. (z. B. Xylol mit wenig Bzl. u. Toluol, mit Methanol als Mitnehmer). Untersucht werden die Gemische (A., Bzl., W.) u. (Isopropanol, Bzl., W.). Sie bilden kein quaternäres Azeotrop, obwohl das Gemisch der beiden ternären Azeotrope deutlich positive Abweichungen vom *RAOULTS*chen Gesetz aufweist. Ferner werden Benzinfractionen mit A. untersucht. Sobald der A. abdest. ist, fällt der Kp. mehr oder weniger abrupt ab. Das Destillat enthält weniger als 0,001% A. Bei der Dest. von A. mit einem azeotropen Mitnehmer enthält das Destillat 0,001—0,002% W., während bei Aceton 0,013—0,015% W. zurückbleibt. Man erreicht augenscheinlich ein Gleichgewicht. Zwischen Kp. u. Kondensationstemp. besteht ein Unterschied von 0,354°. Unsere Kenntnis der Einzelheiten ist noch ungenügend. (J. Chim. physique **32**. 293—99. 25/5. 1935. Warschau, Techn. Hochsch., Lab. f. physikal. Chem.) W. A. ROTH.

**I. W. Ipatow**, *Über die Wärmeausdehnung des Wassers*. Für die Änderung des Vol.  $v$  mit der Temp.  $t$  ( $\tau = t - 3,98^\circ$ ) bei W. gibt Vf. folgende Gleichung:  $\log v = \tau^2(A + B\tau^n)$ . Für die Konstanten  $A$ ,  $B$  u.  $n$  sind folgende Werte einzusetzen: zwischen 0 u. 35°  $A$  286 060,  $B$  3920,  $n$  0,9; zwischen 30 u. 100°  $A$  244 860,  $B$  15 040,  $n$  0,62. Die nach dieser Berechnung sich ergebenden Zahlen stimmen mit den in den Tabellen von *LANDOLT-BÖRNSTEIN* angegebenen befriedigend überein. (J. physik. Chem. [russ.: *Shurnal fisitscheskoi Chimii*] **5**. 1230—31. 1934. Moskau.) R. K. MÜLLER.

**Peter Hidnert**, *Wärmeausdehnung von monokristallinem und polykristallinem Antimon*. An 11 verschiedenen Antimonkristallen, deren geomet. Längserstreckung verschiedene Winkel mit der trigonalen Achse bildeten, wurden in dem Temp.-Bereich 20—560° die Ausdehnungskoeff. bestimmt. Es ergab sich, daß die linearen Ausdehnungskoeff. abhängig sind von der Orientierung des Einkristalls zur trigonalen Achse. Die folgenden Gleichungen zeigen diese Abhängigkeiten in den einzelnen Temp.-Bereichen. Es bedeutet  ${}_{20}E_{100}$  usw. der mittlere Ausdehnungskoeff. zwischen 20—100° u.  $\vartheta$  den Winkel zwischen der Längserstreckung des Einkristalls zur trigonalen Achse:  ${}_{20}E_{100} = (17,17 - 0,1951 \vartheta + 0,001 039 \vartheta^2) \times 10^{-6} \pm 0,4 \times 10^{-6}$ ;  ${}_{20}E_{200} = (18,88 - 0,2440 \vartheta + 0,001 411 \vartheta^2) \times 10^{-6} \pm 0,4 \times 10^{-6}$ ;  ${}_{20}E_{300} = (19,54 - 0,2579 \vartheta + 0,001 479 \vartheta^2) \times 10^{-6} \pm 0,3 \times 10^{-6}$ ;  ${}_{20}E_{400} = (19,49 - 0,2548 \vartheta + 0,001 430 \vartheta^2) \times 10^{-6} \pm 0,3 \times 10^{-6}$ . Die Ausdehnungskoeff. parallel u. senkrecht zur trigonalen Achse errechnen sich für den Bereich 20—100° zu  $17,2 \times 10^{-6}$  bzw.  $8,0 \times 10^{-6}$ . An drei verschiedenen Proben von polykristallinem Antimon ergab sich zwischen 20 u. 560° ein linearer Ausdehnungskoeff. zwischen  $8,4 \times 10^{-6}$  u.  $11,6 \times 10^{-6}$ . Die Schwankungen der Koeff. werden zurückgeführt auf Verschiedenheiten in der mittleren Orientierung der Kriställchen. — Eine polymorphe Umwandlung konnte in dem angegebenen Temp.-Bereich nicht nachgewiesen werden. (J. Res. nat. Bur. Standards **14**. 523—44. Mai 1935.) GOTTFRIED.

**V. Deitz**, *Die Dynamik von Molekülkristallgittern*. II. *Fester Stickstoff*. (I. vgl. C. 1935. II. 333.) Es werden die Abstoßungskonstanten u. die Gitterenergie des festen Stickstoffs berechnet u. die Schwingungsgleichungen für das Gitter angesetzt. — Die errechneten Frequenzen ergeben gute Übereinstimmung mit den Interpretationen *VEGARD*s für das Spektrum des festen Stickstoffs. — Die theoret. abgeleiteten Daten für die spezif. Wärme stimmen in erster Näherung mit den experimentellen überein. (J. Franklin Inst. **219**. 565—71. Mai 1935. Urbana, Ill.) BÜSSEM.

**W. M. L. Debauvre**, *Dissoziation der Verbrennungsprodukte*. Es werden die therm. Dissoziationsdaten für  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $O_2$  u.  $N_2$  zwischen 1093 u. 2225° mitgeteilt, der Einfluß der Dissoziation auf die Verbrennung bei hohen Temp. berechnet u. gute Übereinstimmung mit Versuchsdaten gefunden. In einzelnen Fällen muß auch die

Bldg. von atomarem H u. von Stickoxydul aus N<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> beachtet werden. (Combustion [New York] 6. Nr. 11. 23—31. Mai 1935. Department of Engineering Mechanic Univ. of Nebraska.) J. SCHMIDT.

**W. I. Blinow**, *Integrale Strahlung bei Explosionen von CO-Luftgemischen*. Vf. beschreibt Bau u. Theorie der MOLLschen Thermosäule, die er zur Messung der gesamten Strahlungsintensität bei der Explosion von trockenen u. feuchten CO-Luftgemischen verschiedener Konz. benutzt. Außer der Strahlungsintensität wird auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme u. der Verlauf des Druckes bestimmt. Die Gesamtstrahlung wird eindeutig durch das Endprod. CO<sub>2</sub> bedingt, das Maximum wird bei stöchiometr. Zus. des Gemisches erhalten. Für die Berechnung der Strahlungsintensität werden zwei Gleichungen (je eine für trockene u. für feuchte Gemische) entwickelt, die durch experimentelle Nachprüfung bestätigt werden. In Übereinstimmung mit DAVID u. PARKINSON (C. 1933. II. 350) wird festgestellt, daß die Strahlung bei der Explosion von CO-Luftgemischen rein therm. Ursprungs ist. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 1333—52. 1934. Moskau, Lab. f. Wärme-physik.) R. K. MÜLLER.

**H. H. Storch**, *Die Abhängigkeit der unteren Druck-Explosionsgrenze von Methan-Sauerstoffgemischen von der Natur der Oberfläche des Reaktionsgefäßes*. Vf. untersucht den Einfluß der Oberfläche des Rk.-Gefäßes auf den unteren Grenzdruck, bei dem Methan-O<sub>2</sub>-Gemische explodieren. Die Bestst. wurden durchgeführt in einem Quarzgefäß, dessen Oberfläche verändert wurde, 1. durch verschieden lange Einw. von HF, 2. durch Aufbringen eines Ag-Spiegels, 3. durch Ausspülen mit KCl u. 4. durch Ausspülen mit Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Es zeigte sich, daß die Grenzdrucke weitgehend von der Art der Oberfläche abhängig sind. (J. Amer. chem. Soc. 57. 685—86. April 1935. Pittsburgh, Pa., Pittsburgh Experiment Station, U. S. Bur. of Mines.) REUSCH.

**A. Ssokolik und K. Schtschelkin**, *Detonationen in Gasgemischen*. II. *Veränderung der Geschwindigkeit der Detonationswelle mit dem Druck*. (I. vgl. C. 1934. II. 2168.) Die Geschwindigkeit der Detonationswellen der Gemische 2 H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> + 2 O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> wird experimentell geprüft. In den beiden ersten Fällen nimmt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonationswelle mit steigendem Anfangsdruck (200 → 760 mm bzw. 60 → 1000 mm) in der Weise zu, wie sich dies nach der Methode von JOUGUET (*Mécanique des Explosifs*, 1914) berechnen läßt, während sie bei dem Gemisch H<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> vom Anfangsdruck (200 → 760 mm) unabhängig ist. Diese Tatsachen bestätigen die Erklärung der Änderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonationswelle aus dem durch die Dissoziation am Wellenkopf erzeugten Druck. Im Falle des Gemisches CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> scheint das Wassergasgleichgewicht eine Rolle zu spielen. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 1459—63. 1934. Leningrad, Inst. f. chem. Physik.) R. K. MÜLLER.

Malcolm Dole, Principles of experimental and theoretical electro-chemistry. New York: Mc Graw-Hill 1935. (562 S.) 12°. 5.00.

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

**Werner Kuhn und Georg Erdős**, *Optisch hervorgebrachte Anisotropie thixotroper Gele*. Durch Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht wurde in 5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> thixotropen Baumwollgelblsgg. bleibender linearer Dichroismus erzeugt. Die kolloiden Baumwollgelteilchen werden bei der Bestrahlung dem elektr. Vektor des einfallenden Lichtes parallel gerichtet, jedoch tritt dieser im Polarisationsmikroskop beobachtete Orientierungseffekt nur an Teilchen auf, die eine als „diffuse Fasern“ bezeichnete Struktur aufweisen. Ausbleichung des Farbstoffs fand nicht statt. Messung der Wellenlängenabhängigkeit des dichroit. Effekts ergab Proportionalität zwischen der gewöhnlichen Lichtabsorption u. dem linearen Dichroismus. Letzterer hat im Sichtbaren u. im nahen UV. das gleiche Vorzeichen, das aber durch abwechselnde Einw. von horizontal u. vertikal schwingendem Licht mehrmals umgekehrt werden kann. Der Orientierungseffekt erfaßt ca. 10—20% der vorhandenen Substanz. Hieraus u. aus Energiemessungen wurde ermittelt, daß auf 100 absorbierte Quanten je 1 Orientierungsänderung eines Mol. erfolgt. Zur Erklärung des Mechanismus des Vorganges wird festgestellt, daß der Dichroismus nicht von Zers.-Prodd. oder einer anderen bleibenden Eig.-Änderung der Substanz herrührt u. auf Grund seines Vorzeichens u. der energet. Verhältnisse nicht auf einer mechan. Teilchenorientierung durch Licht beruhen kann. Vff. erklären den Elementarvorgang als eine Photodissolution, wobei die in der Ober-

fläche der nadelförmigen Teilchen liegenden Moll. bei günstiger Orientierung des Krystalls gegen den Lichtstrahl zufolge Lichtabsorption in Lsg. gehen u. durch Wiederausscheidung neue, anders orientierte Krystalle bilden. Aus beiden Vorgängen resultiert die Gleichrichtung der kolloiden Baumwollgelteilchen. (Kolloid-Z. 70. 241—61. März 1935. Karlsruhe, Physikal.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch.) ROEDERER.

**G. A. Korsheniowski**, *Über einen neuen Ausdruck der funktionellen Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration einer Lösung*. Wenn die Oberflächenspannung des reinen Lösungsm. mit  $\sigma_0$ , die des gel. Stoffes (in allen Verhältnissen oder auch in gesätt. Lsg.) mit  $\sigma_g$ , die der Lsg. mit  $\sigma$  bezeichnet wird, die Konz. des gel. Stoffes u. des Lösungsm. mit  $C_g$  u.  $C_0$ , dann läßt sich die isotherme Beziehung aufstellen:  $(\sigma_0 - \sigma)/(\sigma - \sigma_g) = K(C_g/C_0)^n$ , wobei  $K$  u.  $n$  Konstanten sind. Diese Beziehung wird an den wss. Lsgg. der einbas. gesätt. Fettsäuren von der Ameisen- bis zur Laurinsäure bestätigt. Wenn  $K = 10^k$  u.  $q = kn$  gesetzt wird, dann zeigt sich für den Übergang von einer Säure zur nächsthöheren homologen Säure eine konstante Zunahme von  $q$  um im Mittel 55%, also  $q_n + 1/q_n = 1,55$ . (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 1310—20. 1934. Krassnodar, Russ. Inst. f. Tabak-industrie, Chem. Abt.) R. K. MÜLLER.

**R. W. Merzlin** und **N. A. Trifonow**, *Über die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Lösungen*. Vff. stellen auf Grund von Verss. von REHBINDER fest, daß in der Beziehung zwischen Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) u. Temp. ( $t$ ) ein Gebiet nichtlinearer Abhängigkeit („akt.“ Gebiet) existiert, während zu beiden Seiten dieses Gebietes lineare Beziehung besteht; die Linien laufen hierbei in einem Punkte zusammen („Umkehrpunkt“). Zur weiteren Aufklärung der Beziehungen zwischen  $\sigma$  u.  $t$  untersuchen Vff. die  $\sigma - t$ -Diagramme der Systeme *Toluol-Buttersäure*, *Pyridin-Diäthylanilin*, *Allylsulf-Diäthylanilin*, *Chinolin-Isobutylalkohol* u. *Thymol-Essigsäureäthylester*. In allen untersuchten Fällen wird versucht, die Beziehung durch eine für ein bestimmtes Konz.-Gebiet geltende einfache Gleichung  $\sigma = \sigma_0 - t$  wiederzugeben. Beim Durchgang durch den „Umkehrpunkt“ ist stets eine Deformation der  $\sigma$ -Isothermen festzustellen. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 1146—64. 1934.) R. K. MÜLLER.

**R. W. Merzlin**, *Über die Oberflächenspannung von tautomere Stoffe enthaltenden Systemen*. Aus der Temp.-Abhängigkeit der Oberflächenspannung des o-Nitrophenols u. seiner Lsgg. in Nitrobenzol ist die Existenz zweier tautomerer Formen des Nitrophenols zu erkennen:  $C_6H_4OH(NO_2) \rightleftharpoons C_6H_4O(NOOH)$ . Die Isotherme der Oberflächenspannung ändert sich mit der Temp.; gegenüber der Konz.-Achse sind die Isothermen konvex bei Temp., die oberhalb des Gebietes der tautomeren Umwandlung liegen, in Übereinstimmung mit dem Verh. der Temp.-Kurven der Komponenten des Systems. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 1210—14. 1934.) R. K. MÜLLER.

**A. Achmatow**, *Konische Capillare als Apparat zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 1598 referierten Arbeit. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 812—19. 1934. Moskau.) KLEVER.

**F. M. Schemjakin**, *Über die Emissionswellentheorie von periodischen Reaktionen*. III. (II. vgl. C. 1935. I. 1349.) In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die l. c. gefundene Gesetzmäßigkeit in Verb. gesetzt werden kann mit den Ableitungen von MORSE u. PIERCE (Z. physik. Chem. 45 [1903]. 589) u. von JABLONZYNSKI (C. 1927. I. 249). Aus den Diffusionsgesetzen u. derjenigen der Materiewellen folgt, daß  $r_{n-1} - r_n = \lambda/2$  sind, d. h. daß die Differenz der Radien gleich der Länge der Halbwelle sein muß. Es liegen hier somit stehende Wellen vor u. die period. Rkk. entsprechen den Grundbedingungen von harmon. Oscillationen. Die Abhängigkeit des Radius vom Druck oder der Konz. kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:  $\ln r_2/r_1 = k(p_1 - p_2) = k_1(c_1 - c_2)$ , wo  $k$  u.  $k_1$  Konstanten sind. Der Tropfen ist demnach ein Grenzfall einer stehenden Welle, was deutlich aus der Unters. der Auslaufgeschwindigkeit von Fl. hervorgeht, während ein Strahl den anderen Grenzfall darstellt. (Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. A. Shurnal obschtschei Chimii] 4 (66). 444—51. 1934. Moskau, Univ., Chem. Fak.) KLEV.

**F. M. Schemjakin**, *Morphologie chemischer Reaktionen in Gelen*. VII. *Über den Einfluß der Azidität und der Alkalinität auf die Liesegangschen Ringe und „Strahlungsrosetten“ in Gelatine, sowie über einige Beobachtungen in Abwesenheit von Gelen*. (VI. vgl. C. 1934. I. 1174.) Bei der Rk. zwischen  $AgNO_3$  u.  $K_2Cr_2O_7$  in Gelatine zeigte es sich,

daß schon 0,0005-mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Bldg. von LIESEGANGSchen Ringen verhindert, während die qualitative gleiche Wrkg. eines KOH-Zusatzes erst bei einer Konz. von 0,05-mol. eintritt. Bei Verminderung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- bzw. KOH-Konz. tritt als Zwischenstufe eine Mikroschichtung auf. — Bei Verss. mit NaCl-haltiger Gelatine + AgNO<sub>3</sub> (u. Zusatz von 0,0005-mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bestanden die Mikroschichtungen nicht aus AgCl. Vermutlich handelt es sich hier um phosphorsaures Ag. — Bei der Rk. zwischen AgNO<sub>3</sub> u. K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in Gelatine erwies es sich, daß ein Säurezusatz einen Übergang der „Strahlungsrosetten“ in echte LIESEGANGSche Ringe u. Spiralschichtungen hervorruft, während ein KOH-Zusatz nur zu einer Bldg. von unregelmäßigen Schichtungen führt. — Einen Einfluß auf die Ausbildung der Rosetten übt auch die Gelatinekonz. aus. — Es werden weiter kurz einige Fälle von Diffusion u. von period. Rkk. bei Abwesenheit von Gelen in einer dünnen Schicht einer Lsg. (Na-Benzat, K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, HCl, Leitungswasser, Na-Salicylat, KCNS) auf einer Glasplatte beim Auftropfen eines Tropfens einer AgNO<sub>3</sub>-Lsg. sowie beim Auftropfen von Uranylacetat auf Schichten von Na-Benzat u. -Salicylat beschrieben. Ebenso wurden die Rkk. von Uranylacetat mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, Na-Benzat u. -Salicylat in Gelatine untersucht u. die auftretenden Strukturen besprochen. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 755—62. 1934. Moskau, Univ., Lab. f. analyt. Chemie.) KLEVER.

**P. F. Michalew**, *Periodische Erscheinungen in kolloidalen Systemen*. Es werden Reagensglasverss. beschrieben, bei denen sich period. Schichtungen bei der Diffusion zweier Fl., u. zwar eines Sols (*Eisenoxydhydrat, Mastix, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> u. rotes Au-Sol in A.*) u. einer organ. Fl. (*A., Propyl-, prim. Butylalkohol, Glycerin, A., Allylalkohol, Äthylenglykol u. Aceton*), bildeten. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 820—23. 1934. Moskau, Univ., Chem. Fak., Kolloidchem. Lab.) KLEVER.

**E. Duchemin**, *Einfluß des Lichtes auf periodische Fällungen in Gelatinelösungen. Fällungen von Silberchromaten, -phosphat und -arseniat*. Die Ag-Salzfällungen, die beim Überschieben von bichromat-, phosphat- u. arseniathaltigen Gelatinelsgg. mit wss. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. in der Gelatineschicht entstehen, zeigen verschiedene Erscheinungsformen, je nachdem die Gelatinelsg. vorher dem Licht ausgesetzt war oder nicht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 927—28. 11/3. 1935.) ROEDERER.

**P. F. Michalew** und **F. M. Schemjakin**, *Der Einfluß organischer Substanzen auf periodischen Reaktionen*. (Vgl. C. 1935. I. 1349.) Es wurde der Einfluß verschiedener organ. Substanzen auf die Bldg. LIESEGANGScher Ringe bei der Rk.



in Gelatine bei verschiedenen Konz. der Ausgangssubstanzen quantitativ untersucht. In den meisten Fällen übten die zugesetzten Substanzen einen stärkeren Einfluß auf die Größe der Wellen als auf die Verbreitungsgeschwindigkeit der Diffusionsfelder aus. Die Konstante (Geschwindigkeit  $\times$  Wellenlänge) vermindert sich mit der Zeit, was durch einen noch aufzuklärenden Einfluß der Belichtung gedeutet wird. Den größten Einfluß auf die LIESEGANGSchen Ringe übten *Äthylendiamin* u. *Citronensäure* aus; *Wein-, Bernstein- u. Milchsäure* zeigten nur einen geringen Einfluß, während *Brucin, Glykol u. sek. Propylalkohol* fast gar nicht einwirken. Somit läßt sich die Erscheinung nicht durch eine Oberflächenaktivität allein erklären. Einen Einfluß üben augenscheinlich auch die elektrolyt. Dissoziation u. eine Komplexbldg. aus. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 750—54. 1934. Moskau, Univ., Chem. Fakultät.) KLEVER.

**S. Karpatschew** und **A. Stromberg**, *Über die Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Koeffizienten der inneren Reibung in geschmolzenen Salzen*. (Vgl. C. 1935. I. 2767.) Auf Grund theoret. Überlegungen entwickeln Vff. folgende Beziehung zwischen der molekularen elektr. Leitfähigkeit  $\lambda$  u. dem Koeff. der inneren Reibung  $\eta$  ( $m$  = Mol.-Gew.,  $d$  = spezif. Gewicht):  $\lambda \eta \sqrt{m} / \sqrt{d} = 3,1$ . Die Übereinstimmung mit den aus LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommenen experimentellen Daten läßt zu wünschen übrig. Die experimentellen Werte liegen statt bei 3,1 zwischen 4,04 u. 7,44. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 1283—91. 1934.) R. K. MÜLLER.

**G. P. Lutschinski**, *Untersuchung der Viscosität der Schwefelsäure und ihrer Chloride*. Inhaltlich ident. mit der C. 1934. II. 3913 referierten Arbeit. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] 5. 848—53. 1934.) KLEVER.

**G. P. Lutschinski**, *Über die Temperaturkoeffizienten der Viscosität anorganischer Säurechloride*. Die in früheren Arbeiten (C. 1935. I. 3642) geprüfte Formel von

BATSCHINSKY läßt sich auf eine Form bringen, die der von POISEUILLE angegebenen Formel für die Temp.-Abhängigkeit der Viscosität entspricht. Deren Konstanten lassen sich durch die „kinemat. Grenzviscosität“ u. die Koeff. der Wärmeausdehnung ausdrücken.  $POCl_3$  u.  $SbCl_5$  gehorchen ebenfalls der Formel von BATSCHINSKY in dem Temp.-Bereich von 2—80° bzw. 5—35°. Die Konstante C der Formel ist für  $POCl_3$  gleich dem arithmet. Mittel der Werte für  $SiCl_4$  u.  $SO_2Cl_2$ . (Z. anorg. allg. Chem. **223**. 210—12. 28/6. 1935. Moskau.) HUTH.

B. W. Iliin und W. N. Iwanow, *Messung absoluter innerer Reibungskoeffizienten nach der Methode des Pendelviscosimeters*. Das für die Reibungsbest. disperser Körper konstruierte Pendelviscosimeter (C. 1933. II. 519) wird unter Benutzung der von STOKES, MEYER u. KIRCHHOFF hergeleiteten Beziehungen zur Messung der Viscosität von A., Propyl- u. Isobutylalkohol, Toluol, Anilin,  $CCl_4$ , Paraffinöl u.  $H_2SO_4$  benutzt. Die gefundenen Werte werden mit Ergebnissen anderer Autoren (OSTWALDSches Viscosimeter) verglichen. (Kolloid-Z. **71**. 265—67. Juni 1935. Leningrad, Lab. f. Phys. u. phys. Chem. d. Inst. f. Zemente d. U. d. S. S. R.) HUTH.

M. Temkin, *Die Gasadsorption und der Nernstsche Wärmesatz*. Unter den Voraussetzungen der LANGMUIRSchen Adsorptionstheorie in ihrer einfachsten Form (homogene Oberfläche des Adsorbens u. Wegfall aller Wechselwrgg. zwischen den adsorbierten Moll.) leitet Vf. aus der integrierten CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung für den Besetzungsgrad  $\Theta$  der Oberfläche die Beziehung  $\Theta = a p / (1 + a p)$  ab, die der von LANGMUIR angegebenen Isothermengleichung entspricht. Für den Fall, daß die zweiatomigen Moll. des Gases bei der Adsorption in die Atome aufspalten, erhält Vf. auf jenem Wege die Gleichung  $\Theta = \sqrt{a p} / (1 + \sqrt{a p})$ . Die zugrunde gelegte Formel für den Gleichgewichtsdruck des adsorbierten Gases (die mit der bekannten Dampfdruckformel formal ident. ist) wird auf die Adsorption eines einatomigen Gases angewendet u. führt nach gewissen Vereinfachungen für die Grenzfälle hoher bzw. tiefer Temp. auf die von SEXL (C. 1928. II. 431) bzw. GANGULI (C. 1932. II. 2945) statist. abgeleiteten Ausdrücke. — Da die in die exakte Dampfdruckformel eingehenden spezif. Wärmen der adsorbierten Gase meist unbekannt sind, überträgt der Vf. die NERNSTsche Näherungsformel auf die Erscheinungen der Adsorption u. wendet sie auf einige Fälle an, bei denen Messungen anderer Autoren vorliegen. Unter gewissen Annahmen ergibt sich aus jener Näherungsformel in jedem dieser Fälle die gemessene Adsorptionswärme. Vf. weist aber darauf hin, daß diese Formel bei Holzkohlen u. anderen porösen Adsorbentien nur zu Orientierungszwecken verwendbar ist, weil hier die Voraussetzungen nicht durchweg erfüllt sind, u. daß sie auch im Falle der heterogenen Katalyse von Nutzen sein könnte. (Acta physicochimica U. R. S. S. 1. 36—52. 1934. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chem., Lab. f. chem. Kinetik.) ZEISE.

D. Talmud, *Lineare Erscheinungen*. III. *Lineare Adsorption und Gelatinierung lyophiler Systeme*. (II. vgl. C. 1934. II. 1279.) Eine Methode zur ultramkr. Beobachtung der spontanen Bldg. von Kolloidhäutchen auf der Oberfläche von Halbkolloidslsgg. wird beschrieben. Die Bldg. jener Häutchen wird mit Hilfe der linearen Adsorption an den Grenzlinien der 3 Phasen gedeutet; diese Deutung wird durch Verss. über die künstliche Bldg. von Kolloidhäutchen bei der Einführung von linearakt. Stoffen bestätigt. Infolge der linearen Adsorption erreicht Vf. bei Saponin eine Gelatinierung im gesamten Vol. Ferner entwickelt Vf. gewisse Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen der Gelatinierung u. linearen Adsorption, die einige Beobachtungen anderer Autoren verständlich machen. Ebenso wird auf einen Zusammenhang zwischen linearer Adsorption u. Emulgierung hingewiesen (vor allem bei gashaltigen Fil. in Abwesenheit eines Emulgators) u. eine Reihe von Verss. über die Stabilisierung von Schäumen mit Hilfe der linearen Adsorption beschrieben. (Acta physicochimica U. R. S. S. 1. 145—59. 1934. Leningrad, Inst. f. chem. Physik, Lab. f. Oberflächenerscheinungen.) ZEISE.

N. A. Held und K. N. Samochwalov, *Untersuchungen über die Adsorption von organischen Stoffen auf Kristalloberflächen*. 3. Mitt. *Die Adsorption von Natriumlaurat von  $BaSO_4$* . (II. vgl. C. 1934. II. 3366.) Adsorptionsverss. von je 40 cm Natriumlauratlg. verschiedener Konz. u. je 3 g  $BaSO_4$  ergaben, daß von einer Konz. von 7,5 mMol/l die Menge des adsorbierten Laurats konstant blieb. Nimmt man die Oberfläche des Laurinsäuremol. zu 20 Å<sup>2</sup>, so errechnet sich die Oberfläche von 1 g  $BaSO_4$  zu  $4 \times 10^4$  qcm. Da mkr. sich nur eine 3-mal so kleine Oberfläche ergab, wurde der Wert nochmals bestimmt durch Adsorptionsverss. von Laurinsäure aus Bzl. Hierbei

ergab sich für 1 g  $\text{BaSO}_4$  eine Oberfläche von  $1,6 \times 10^4$  qcm, fast übereinstimmend mit dem mkr. Wert. Vergleicht man die Werte, so muß man die Bldg. einer bimolekularen Schicht bei der Adsorption von Na-Laurat an  $\text{BaSO}_4$  aus wss. Lsg. annehmen. Weiter wurden untersucht die Veränderungen der Flotation des  $\text{BaSO}_4$  in Abhängigkeit von Na-Lauratkonz. untersucht u. mit den Adsorptionsergebnissen, der Festigkeit der Adsorptionsschicht an der Grenze Luft-Lsg. u. der schaumbildenden Fähigkeiten der Na-Lauratlsgg. verglichen. Es wird daraufhin die Vermutung ausgesprochen, daß die zweite Molekularschicht sich mit ihren polaren Enden zur Lsg. hin orientiert. (Kolloid-Z. 72. 13—17. Juli 1935. Leningrad, Physikal.-chem. Lab. d. Inst. f. mechan. Aufbereitung von Kohle u. Erzen.) GOTTFRIED.

## B. Anorganische Chemie.

**Philip E. Browning**, *Ein Drittel Jahrhundert bei den selteneren Elementen*. Überblick über die Entw. der Chemie des Cs, Rb, Tl, Ga, In, Be, der seltenen Erden, des Th, Ti, Zr, V, Ta, Nb, Mo, W, U, Se, Te, Ar, He u. Ne seit dem ersten Erscheinen (1903) der „Introduction to the Rarer Elements“ des Vf. (Foot-Prints Chemicals, Metals, Alloys, Ores 7. Nr. 2. 1—9. 1934.) R. K. MÜLLER.

**G. Giacomello**, *Über die Konstitution des Schwefelmonochlorids und seine Derivate von der hypothetischen Säure (S·OH)<sub>2</sub>*.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  kann als Deriv. der hypothet. Säure  $(\text{SOH})_2$  aufgefaßt werden. Vf. untersucht seine Rkk. mit Phenolen in rein benzol. wasserfreier Lsg. — Mit Phenol wird unter HCl-Entw. eine in W. unl., in k. Bzl. wl., in h. Bzl. l., in A. u. Dioxan sl. Verb. mit F. 125°, 25% S u. Mol.-Gew. (kryoskop.) 243 erhalten, der Vf. die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—O·S—S·O—C}_6\text{H}_5$  zuschreibt. —  $\alpha$ -Naphthol liefert einen Nd. mit F. 173°, 18,1% S u. Mol.-Gew. 359,6 (in Dioxan), Konst. analog:  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O·S—S·OC}_{10}\text{H}_7$ ; in NaOH allmählich l., eine dann entstehende Trübung wird durch Erhitzen wieder aufgehoben, Fällung der Lsg. mit HCl liefert eine harzige, weiche M. von inkonstanter Zus. — Mit  $\beta$ -Naphthol (suspendiert in Bzl.) wird ein Prod. erhalten, aus dessen alkoh. Auszug sich bei Ansäuern eine Verb. mit F. 184° u. 10,8% S isolieren läßt, die der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O·S·OC}_{10}\text{H}_7$  entspricht. In Bzl. gel. verbleibt ein Gemisch von Verb. — Mit Tribromphenol reagiert  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  nicht, mit Guajakol nur schwach unter Bldg. einer intensiv blauen Substanz, deren Zus. wegen zu geringer Menge nicht bestimmt wurde. — Mit p-Chlorphenol bildet  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  in sehr verd. benzol. Lsg. ein in k. Bzl. wl. Prod. mit 12% S, 25,5% Cl, vermutlich  $(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{S}$ , u. ein in Bzl. l. Prod., nach Reinigung gelblich-weiße Krystalle, F. 69°, nach S. u. Cl-Geh. entsprechend der Formel  $\text{Cl·C}_6\text{H}_4\text{·O·S—S·O·C}_6\text{H}_4\text{·Cl}$ . — o-Kresol liefert mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  ein dickes gelbes, leicht zers. Öl inkonstanter Zus. — Die experimentellen Ergebnisse werden so gedeutet, daß bei  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  ein im Gleichgewicht befindliches Gemisch von  $\text{S} \cdots \overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{S}}} \text{(I)} \rightleftharpoons \text{Cl·S—S·Cl} \text{(II)}$  vorliegt, wobei II gegenüber I überwiegt u. stabiler ist. Die Existenz von I wird aus dem Verh. gegenüber  $\beta$ -Naphthol u. p-Chlorphenol abgeleitet; I wird als „Assoziationsverb.“ von  $\text{SCl}_2$  u. S, II als das Dimere von S·Cl aufgefaßt. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 21. 36—42. 6/1. 1935. Padua, Univ., Lab. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**Marcel Patry**, *Die Gruppe der Tellursäuren. Nomenklatur*. Wird Orthotellursäure auf 160° erhitzt, so erhält man die Metatellursäure  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ . Erhitzt man sehr scharf, so erhält man ebenfalls dieselbe Säure. Sie löst sich sehr langsam in W.; die Lsgg. enthalten eine Mischung von Ortho- u. Allotellursäure, das sich mit der Zeit an Orthosäure anreichert. Konz. Lsgg. der Allosäure erhält man, wenn man die Entwässerung der Orthosäure nicht bis zu Ende führt. Die Metasäure wandelt sich in wss. oder alkoh. Lsg. langsam in Allosäure um. Bei genauer Unters. der Metasäure ergab sich, daß wasserfreie Allosäure u. Metasäure ident. sind. Ganz allgemein ergibt sich, daß es nur 2 Tellursäuren gibt, die Orthosäure u. die Meta- oder Allosäure. Die beiden Anhydride  $\text{TeO}_3$  entsprechen derselben Säure. Die Meta- bzw. Allosäure hat die Formel  $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_n$ . Mol.-Gew.-Best. des Äthylesters in Äther oder Chloroform ergeben  $n = 11 \pm 1$ . Die Metasäure hätte demnach die Formel  $(\text{H}_2\text{TeO}_4)_{11 \pm 1}$ . Es wird vorgeschlagen, diese Säure Polymetatellursäure zu nennen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. 71—73. 1/7. 1935.) GOTTFRIED.

**Wilhelm Biltz**, *Raumchemische Beurteilung der Frage nach der Existenz der Orthopetersäure*. (Nach Versuchen von Otto Hülsmann und Wilma Eickholz.) Um zu entscheiden, ob in einer Verb. das W. als „Hydrat“ gebunden ist oder unter Bldg.

von Säuren, Basen oder Hydroxoniumsalzen reagiert hat, bieten sich raumchem. zwei Möglichkeiten: 1. Die Best. des Raumzuwachses eines Stoffes bei der Vereinigung mit W. u. 2. die Best. des kub. Ausdehnungskoeff. des entstandenen Stoffes. — Nach dem Zustandsdiagramm  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das neu bestimmt u. durch Festlegung der eutekt. Geraden ergänzt wurde, existieren die Verb.  $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Das „Salpetersäuretrihydrat“ erscheint nach der raumchem. Beurteilung als ein echtes Dihydrat des wasserärmeren Stoffes, während auf Grund des gefundenen Rauminkrements ( $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gegen  $\text{HNO}_3$ ) u. der Ausdehnungskoeff. das „Salpetersäuremonohydrat“ als Orthosalpetersäure  $\text{H}_3\text{NO}_4$  formuliert werden muß. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgr. III. [N. F.] 1. 95—102. 1935. Hannover, Techn. Hochsch., Inst. f. anorgan. Chemie; Göttingen, Univ.) REUSCH.

**Horacio Damianovich**, *Trägheit und chemische Aktivität der Edelgase*. VI. Die Abgabe von Helium durch die Verbindung Platin-Helium und durch die Radiumsalze bei verschiedenen Temperaturen. (V. vgl. C. 1934. I. 2544.) Die therm. Zers. der Pt-He-Verb. u. die He-Abgabe von  $\text{RaBr}_2$  beim Erhitzen zeigen ähnlichen Verlauf: der irreversible Prozeß ist in beiden Fällen sehr langsam; bei jeder Temp. wird nach einer Zeit, die von Temp. u. He-Geh. abhängt, ein Stillstand beobachtet. Ähnlich verläuft die Entfernung von Rn aus festen Ra-Salzen u. die He-Abgabe beim Erhitzen verschiedener Mineralien. — Innerhalb einer Vers.-Dauer von 500 Tagen nimmt die von 22 mg Ra täglich abgegebene He-Menge ab; dasselbe ist beim Erhitzen auf  $450^\circ$  schon nach 108 Stdn. u. beim Erhitzen auf  $670\text{—}700^\circ$  schon nach 9 Stdn. zu beobachten. Bei Einw. von  $\alpha$ -Teilchen auf Ra-Salze oder radioakt. Prodd. können chem. Verb. verschiedener Stabilität gebildet werden ebenso wie bei Einw. von He bei niedrigen Drucken auf Pt unter dem Einfluß elektr. Entladungen. Hierbei entstehen die beständigsten Verb. anscheinend durch Kombination ionisierter He-Atome während der Entladung bzw. des radioakt. Prozesses. — Vf. nimmt an, daß der He-Anteil, der bei längerem Erhitzen der Ra-Salze entfernt werden kann, einer „Verunreinigung“ entstammt, die He, Pb, Ra, Po oder andere Zers.-Prodd. in Form eines kolloid stark an das Ra-Salz gebundenen, bei den zu dessen Gewinnung erfolgten Fällungen zurückgehaltenen Komplexes enthalten kann. (An. Soc. cient. argent. 118. 227—41. 1934.) R. K. MÜLLER.

**L. Whitby**, *Die Auflösung von Magnesium in wässrigen Salzlösungen*. Teil IV. (III. vgl. C. 1934. I. 838.) Zunehmende Dicke der Oberflächenfilme, die sich auf Mg in der Luft bilden, schützt das Metall nicht vor Auflösung in Chlorid- u. Sulfatlsgg. Es verursachen sichtbare Filme häufig eine Zunahme der n. Auflösungsgeschwindigkeit. Es wird der Einfluß der Konz. der Chlorid- u. Sulfatlsgg. auf die Auflösungs-geschwindigkeit untersucht u. die Ergebnisse mit der Löslichkeit des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in den Lsgg. verglichen. Die Lage des Geschwindigkeitsmaximums hängt von der Metallsorte u. der Eintauchzeit ab. Aus dem Verlauf der Kurven wird geschlossen, daß auch hier primär bevorzugte OH-Ionenentladung stattfindet. Es werden Auflösungs-Zeitkurven für Mg in 2, 0,1- u. 0,01-n. Lsgg. von KCl, NaCl u. LiCl bei  $25^\circ$  wiedergegeben u. die Auflösungs-geschwindigkeit des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in diesen Lsgg. gemessen. Die Ergebnisse sind graph. u. tabellar. dargestellt. In 2-n. Lsg. zeigt sich nach anfänglicher gleicher Wrkg. ein Einfluß in der Reihenfolge  $\text{LiCl} > \text{KCl} > \text{NaCl}$ . In 0,1-n. Lsg. haben die Salze gleiche Wrkg. In 0,01-n. Lsg. ist die anfängliche Reihenfolge  $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{LiCl}$ , die sich nach 12 Minuten umkehrt in  $\text{LiCl} > \text{KCl} > \text{NaCl}$ . Diese Ergebnisse stimmen mit den Befunden von SCHILOW u. SCHATUNOWSKAJA (vgl. C. 1930. II. 3725) überein. Der verschiedenartige Einfluß der Salze wird diskutiert. (Trans. Faraday Soc. 31. 638—48. April 1935. Teddington, Middlesex, Chem. Research Lab.) GAEDCH.

**R. W. Ditchburn** und **J. Harding**, *Eigenschaften von kristallinem Magnesiumoxyd*. Künstliche Krystalle von  $\text{MgO}$  bis zu einer Größe von  $3 \times 3 \times 1$  cm werden neuerdings von der NORTON COMPANY, Worcester, U. S. A., in den Handel gebracht. Die Krystalle sind klar, stellenweise leicht gelb u. wolkig. Infolge innerer Spannungen öfters doppelbrechend. Um die Angreifbarkeit durch Metaldämpfe zu untersuchen, wurden Krystalle mit den entsprechenden Metallen 1 Stde. bei verschiedenen Temp. im Vakuum erhitzt. Untersucht wurden die Einw. von 1. K ( $400^\circ$ ), 2. Na ( $500^\circ$ ), 3. Pb ( $1050^\circ$ ), 4. Mg ( $1100^\circ$ ), 5. Al ( $1100^\circ$ ), 6. Ca ( $1050^\circ$ ), u. 7. Cu ( $1100^\circ$ ). 1—5 hatten keinen Einfluß, durch 6 u. 7 wurde die Krystalloberfläche angeätzt. Ausdehnungskoeff. ist  $11 \times 10^{-6}$ . Dünne Krystallblättchen können als Fenster in Natrongläser eingeschmolzen werden

u. erweisen sich als vakuumdicht. (Nature, London 136. 70. 13/7. 1935. Dublin, Phys. Lab., Trinity College.)

**A. Krause und L. Skorupska**, *Über die Struktur des durch Oxydation von Eisen(II)-carbonat erhaltenen Orthoeisen(III)-hydroxyds.* (Roczniki Chem. 15. 114—21. 1935. — C. 1934. I. 2265.)

**A. V. Pamfilov, A. S. Chudjakov und E. G. Standel**, *Die Einwirkung von Chlor auf Titandioxyd.* Es wird über die Einw. von  $\text{Cl}_2$  u. C auf künstliches  $\text{TiO}_2$  berichtet. Die Chlorierung wurde in einem meist senkrecht stehenden Ofen vorgenommen, die entstehenden Prodd. wurden in einem Kühler kondensiert u. in einem WÜRTZ-Kolben gesammelt, im Abgas wurden  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , HCl u.  $\text{COCl}_2$  in der üblichen Weise bestimmt. Als günstigste Temp. in bezug auf  $\text{Cl}_2$ -Ausnutzung u. Ausbeute an chloriertem  $\text{TiO}_2$  ergab sich bei Zumischung von 0,1%  $\text{MnO}_2$  als Katalysator bei einem Verhältnis von  $\text{TiO}_2:\text{C} = 2:1$  420° bei etwa 3 l  $\text{Cl}_2$ /Stde. u. 4 Stdn. Vers.-Dauer. Ohne Katalysator liegt die optimale Temp. höher. Die Bldg. beträchtlicher Mengen von  $\text{COCl}_2$  wurde festgestellt. Schaubilder u. Tabellen im Original. (J. prakt. Chem. [N. F.] 142. 232 bis 236. 23/5. 1935. Iwanowo, Chem. Technol. Inst., Lab. f. Lack- u. Farbentechnologie.)

WOECKEL.

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**Clifford Frondel**, *Orientierte Verwachsung und Aufwachsung in Beziehung zu der Änderung der Krystalltracht durch Adsorption.* Es werden zunächst eine Reihe von bekannten Beispielen von orientierten Ver- u. Aufwachsungen ausführlich behandelt. Vorbedingung für beides ist eine strukturelle Ähnlichkeit der beiden in Betracht kommenden Substanzen, zum wenigsten entlang gewisser Ebenen. Ebenso wird starke Adsorption in einer bestimmten kristallograph. Richtung nur dadurch ermöglicht, wenn die adsorbierende Fläche u. die adsorbierte Substanz in gewissen Richtungen strukturell ähnlich sind. Dieselben Verhältnisse liegen vor bei Verwachsungen in metall. Systemen. Auch bei polymorphen Substanzen spielt der Feinbau die ausschlaggebende Rolle. So geht die (0 0 1)-Richtung des Aragonits bei seiner Umwandlung in Calcit in dessen (0 0 1)-Richtung über. Der Ca-Ca-Abstand in beiden Richtungen ist fast übereinstimmend, 4,96 bzw. 4,94 Å. Auch hierfür werden weitere Beispiele angeführt. Bei der Aufwachsung spielt außer der strukturellen Ähnlichkeit jedoch auch noch der Bindungstyp der Substanzen eine Rolle. (Amer. J. Sci. [Silliman] [5] 30. 51—56. Juli 1935. Bayside, Long Island, New York.)

GOTTFRIED.

**Andrzej Łastowiecki**, *Über die Krystallstruktur des spanischen Graphits.* Pulveraufnahmen an einem Graphit aus Cortegana, Prov. Huclva, Spanien, mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ergaben, was Lage u. Intensität der Interferenzen anbelangt, die gleichen Ergebnisse wie die an Graphiten anderer Fundorte gefundenen. Die Dimensionen des orthohexagonalen Elementarbereichs waren  $a = 4,25$ ,  $b = 2,46$ ,  $c = 6,79$  Å. (Acta phys. polon. 3. 33—38. 1934. Lwów, Inst. f. Experimentalphysik, Univ.)

**D. B. Gogoberidze und E. G. Ananiaschwili**, *Über mechanische Zwillingbildung beim Kalkspat.* I. Es wird mkr. u. röntgenograph. die mechan. Zwillingbildung von Kalkspat untersucht. Die Zwillingbildung wurde erreicht durch Anlegen einer Kraft an die Kante [1 0 0] in Richtung des stumpfen Winkels. Opt. wird beobachtet, daß der Krystall nicht vollkommen in die Zwillinglage übergeht, sondern Schichten von n. u. verzwillingten Individuen bildet, u. daß ferner längs der Zwillingsebene teilweise Beschädigung der Krystalle stattfindet. Es bildet sich hier Krystallpulver — Nachweis durch Pulveraufnahmen. Es wurden Röntgenaufnahmen senkrecht zu (0 1 0) hergestellt. Das Diagramm zeigt eine Überlagerung zweier n. Kalkspatdiagramme, die unter einem bestimmten Winkel gegeneinander gedreht sind. Asterismus wurde nicht beobachtet, das Gitter ist demnach nicht merklich gestört. Laueaufnahmen an Wachstumswillingen zeigten völlig analoge Verhältnisse. (Physik. Z. Sowjetunion 7. 547—52. 1935. Tiflis, Wissenschaftl. Forschungsinst. f. Mathem., Mechan. u. Phys., Staats-univ.)

GOTTFRIED.

**Lester W. Strock**, *Die Verteilung des Selen in der Natur.* Schriftumsübersicht. (Amer. J. Pharmac. 107. 144—57. April 1935. Göttingen, Univ.)

DEGNER.

**Wm. D. Urry**, *Weitere Untersuchungen über die Edelgase.* III. *Der Helium-Neon-Gehalt des Ozeanwassers.* (II. vgl. C. 1933. II. 3657.) Der He-Ne-Geh. verschiedener W.-Proben aus verschiedenen Meerestiefen wurde nach der Methode von PANETH bestimmt (Größenordnung  $10^{-7}$  cem He-Ne in 1 cem W.); aus dem Löslichkeitsverhältnis

(He-Ne)/O<sub>2</sub> können verschiedene Schlüsse gezogen werden. (J. Amer. chem. Soc. 57. 657—59. April 1935. Cambridge, Mass.) REUSCH.

I. Brody und F. Körösy, *Über den Krypton Gehalt der atmosphärischen Luft*. Nach einer Methode, ähnlich der von MOUREU u. LÉPAPE (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 174 [1922]. 908) beschriebenen, bestimmen Vff. den Kr-Geh. der Luft. Sie vermeiden fraktionierte Dest. u. Adsorption u. benutzen zur Reindarst. der Gase chem. Verf. Von dem Edelgasgemisch wird ein Spektrogramm der Emission bei elektr. Entladung aufgenommen u. die relative Intensität der Spektrallinien des Kr im Vergleich zu einigen schwächeren Ar-Linien bestimmt. Es wird weiter eine Reihe von Ar-Kr-Gemischen mit bekanntem wechselndem Kr-Geh. hergestellt u. die relative Intensität derselben Linien bestimmt. Durch Interpolation wird der Kr-Geh. der Argonluft berechnet. Es ergibt sich der Wert  $1,5 \cdot 10^{-8}$  Volumteile. Als mittlerer Fehler wird  $0,2 \cdot 10^{-6}$  angegeben. Der gefundene Kr-Wert übersteigt den von MOUREU u. LÉPAPE angegebenen Wert um ca. 40%. Es wird auf die Übereinstimmung mit den Werten von METZGER (vgl. C. 1935. I. 3177) hingewiesen. Ferner diskutieren Vff. den Befund von DAMKÖHLER (vgl. C. 1935. I. 2150), der einen Geh. von  $1,1 \cdot 10^{-6} \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$  angibt. (Trans. Faraday Soc. 31. 547—56. März 1935. Budapest-Ujpest, Tungsram Research Lab.) GAEDE.

## D. Organische Chemie.

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

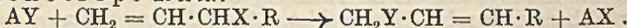
H. I. Waterman und J. J. Leendertse, *Die physikalischen Konstanten von Polymerisationsprodukten ungesättigter Kohlenwasserstoffe*. Es ist anzustreben, gewisse physikal. Eig. von polymerisierten Stoffen aus bekannten Daten vorherzusagen. Vff. untersuchen Polymerisationsprodd. von n-2-Penten (vgl. WATERMAN, LEENDERTSE u. KLAZINGS, C. 1935. II. 36), die fraktioniert werden.  $n_D^{20}$ ,  $D^{20}_4$ , Anilinpunkt u. mittleres Mol.-Gew. werden vor u. nach der Hydrierung bestimmt: es handelt sich um cycl. Verbb., während die gleichfalls untersuchten Polymerisationsprodd. von Isobuten paraffin. sind. Ferner wird die Viscosität bestimmt, um die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Eig. zu finden. Die D.D. sind zwischen 20 u. 80° durchweg lineare Funktionen der Temp., der Temp.-Einfluß sinkt mit steigendem Mol.-Gew. Hydrierung erniedrigt die D., aber bei n-2-Penten- u. Isobutenpolymeren in verschiedener Weise. Die Formel von DUNSTAN für die Abhängigkeit der Viscosität  $\eta$  vom mittleren Mol.-Gew.  $M$ ,  $\log \eta = A + B \cdot M$  gilt von 20—60°, bei 80° zeigen sich kleine Abweichungen. Man kann also die Viscosität berechnen, wenn das mittlere Mol.-Gew. bekannt ist. Der Einfluß der Temp. auf die Viscosität steigt mit dem Mol.-Gew. Die Art des Ausgangsmaterials u. Sättigung der Polymeren haben kaum Einfluß auf den Zusammenhang zwischen  $\eta$  u.  $T$ . —  $\log \eta$  ist bei kleinen Mol.-Gew. prakt. eine lineare Funktion von  $1/T$ . Zahlreiche Tabellen u. graph. Darst. im Original. (Reueuil Trav. chim. Pays-Bas 54 ([4] 16). 139—48. 15/2. 1935. Delft, Univ., Lab. f. Ingenieurchem.) W. A. ROTH.

Letort, *Kinetik und Aktivierungsenergie der thermischen Zersetzung von Acetaldehyddampf*. (Vgl. C. 1934. II. 2948.) Aus den Vers.-Ergebnissen von FLETCHER u. HINSHELWOOD (C. 1933. II. 1297) berechnet der Vf. die „wahre“ Ordnung der therm. Zers. von CH<sub>3</sub>CHO im Anfangsstadium im Einklang mit dem eigenen früheren Befunde für das ganze bisher untersuchte Druckgebiet (0,3—1160 mm Hg) zu  $n_0 = 3/2$ . Ferner berechnet Vf. aus den früher von ihm gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten  $v_0 = k_0 c_0^{3/2}$  ( $c_0$  = Anfangskonz.) die Aktivierungsenergie der Rk. mit Hilfe der Gleichung von ARRHENIUS. Die graph. Auftragung der Werte zeigt, daß die Abhängigkeiten  $\log k_0 = f(1/T)$  u.  $\log v_0 = f(1/T)$  für 5 Konz. zwischen  $8 \cdot 10^{-3}$  Mol/Liter (400 mm Hg bei 477°) u.  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol/Liter (50 mm Hg bei 477°) durch gerade Linien dargestellt werden, wobei die Temp. von 473—564° variiert. Aus der Neigung dieser Geraden ergibt sich eine mittlere Aktivierungsenergie von  $E = 45,7$  kcal/Mol, sowie für die Konstante in der logarithmierten ARRHENIUSschen Gleichung der Wert  $C = 36,70 \cdot 10^{11}$ . Die hiermit berechneten Anfangsgeschwindigkeiten  $v_0$  weichen maximal um  $\pm 5\%$  von den gemessenen Geschwindigkeiten ab. Wie Vf. später zeigen will, kann man die gesamte Kinetik der Rk. durch den entsprechenden Ausdruck für  $k_0$  u. die allgemeine Formel  $v = (k_0 c_0^{-1/2}) \cdot c^2$  darstellen, in der  $v$  u.  $c$  die Geschwindigkeit bzw. Konz. in irgendeinem Augenblick der Rk. bedeuten. Wahrscheinlich stellt das Glied  $c_0^{-1/2}$  den hemmenden Einfluß der Rk.-Prodd. dar; Vers. hierüber sind im Gange. Die Berechnungen des Vf. zeigen, daß die Aktivierungsenergie durch eine Konz.-Änderung,

die bei 477° einer Druckänderung von 50—400 mm Hg entspricht, nicht beeinflusst wird, während FLETCHER u. HINSELWOOD (l. c.) bei einer andersartigen Berechnung im gleichen Temp.-Gebiet für eine ähnliche Druckänderung *E*-Werte zwischen 55 u. 47,7 kcal erhielten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1617—19. 26/12. 1934.)

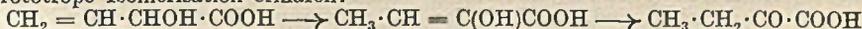
ZEISE.

**René Rambaud**, *Über intramolekulare Umlagerungen. I. Einfluß der Säure-, Ester- und Nitrilgruppe auf die intramolekularen Umlagerungen vom Allyltypus.* Verbb. vom Typus  $R \cdot CH = CH \cdot CHX \cdot R'$  können bei Austauschrrk. sowohl die n. Prodd.  $R \cdot CH = CH \cdot CHY \cdot R'$  als auch die anormalen  $\gamma$ -substituierten Prodd.  $R \cdot CHY \cdot CH = CH \cdot R'$  liefern. Es wurde der Einfluß verschiedener Gruppen R u. R' auf den Verlauf der Austauschrrk. untersucht, insbesondere der Einfluß von R' = CN, COOH u. COO-Alkyl auf Rkk., in deren Verlauf eine Allylumlagerung möglich ist. Dabei zeigte es sich, daß die Ggw. dieser Gruppen keineswegs die  $\gamma, \alpha$ -Wanderung der Substituenten X u. Y begünstigt, vorausgesetzt, daß diese negativ sind, u. sogar die  $\alpha, \gamma$ -Wanderung der gleichen Substituenten hindert; dagegen tritt eine Wanderung des H-Atoms der CHX- (oder CHY-) Gruppe in mehreren Fällen ein unter Bldg. von Verbb. vom Typus  $R \cdot CH_2 \cdot CH = CX \cdot R'$ . Je nachdem, ob die Allylumlagerung durch Wanderung einer negativen Gruppe oder durch Wanderung eines H-Atoms zustande kommt, spricht Vf. von anionotroper bzw. prototroper Isomerisation. Als Ausgangsverbb. für die gesamte Unters. dienten das  $\alpha$ -Oxyvinylacetonitril (I),  $CH_2 = CH \cdot CHOH \cdot CN$ , sowie die entsprechende Säure (II) u. deren Ester. Ganz allgemein sind die bei den Nitrilen, Estern (Methyl-, Äthyl- u. Propylester) u. Säuren erhaltenen Ergebnisse qualitativ dieselben, aber bei den Estern am deutlichsten zu erkennen wegen der Beständigkeit der COO-Alkylgruppe. — 1. Normale Rkk.: Acetylierung von I, II, deren Methyl- (III) bzw. Äthylester (IV) nach SKRAUP oder in Ggw. von Na-Acetat lieferte, wie zu erwarten war (da bei der Veresterung das entstehende W. aus dem H des Alkohols u. der OH-Gruppe der Säure gebildet wird), in n. Rk. nur die  $\alpha$ -Acetine, die gegen Isomerisationen sehr beständig sind. Sie wurden durch 24-std. Erhitzen auf 180° in Ggw. von PBr<sub>3</sub> nicht verändert, u. auch bei 36-std. Kochen mit Essigsäure, bei dem möglicherweise eine Veränderung eintritt, konnte in keinem Falle ein  $\gamma$ -Acetin isoliert werden. Acetylierung der *trans*- $\gamma$ -Oxycrotonsäure verlief ebenfalls n. unter Bldg. von  $CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot COOH$ . Acetylierung der  $\gamma$ -Bromcrotonsäure u. ihrer Ester mittels Na-Acetat führte ebenfalls nur zu den  $\gamma$ -Acetinen. Die  $\alpha$ -Acetine werden durch verd. Alkali leicht zu II verseift. Die  $\gamma$ -Acetine, die viel beständiger sind, lieferten bei mehrtägigem Erhitzen mit KOH eine kristallisierte Oxyssäure, die nach ihren Eig. als *trans*- $\gamma$ -Oxycrotonsäure aufzufassen ist. Einw. von AgOH auf die  $\gamma$ -Bromcrotonester in der Kälte lieferte in n. Rk. die  $\gamma$ -Oxyester, während Einw. von KOH oder Ba(OH)<sub>2</sub> (in Kältemischung) zur  $\gamma$ -Bromcrotonsäure bzw. (beim Kochen) zur *trans*- $\gamma$ -Oxycrotonsäure führt. Bei gewöhnlicher Temp. wird nur ein Teil des Bromesters in die Oxyssäure übergeführt, der Rest gibt das Oxyd  $O(CH_2 \cdot CH = CH \cdot COOH)_2$ . Mit wasserfreiem Diäthylamin liefern die  $\gamma$ -Bromide nur die entsprechenden  $\gamma$ -Amine. I u. die Ester von II geben mit SOCl<sub>2</sub> in Ggw. von Pyridin nur die  $\alpha$ -Chlorderivv., während II selbst für diese Rk. nicht geeignet ist, da Verharzung eintritt. Ähnlich verhielt sich die *trans*- $\gamma$ -Oxycrotonsäure, doch konnte hier etwas  $\gamma$ -Chlorcrotonsäure isoliert werden. — 2. Anormale, anionotrope Rkk.:



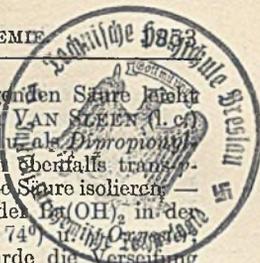
Die Ester von II liefern mit PBr<sub>3</sub> die entsprechenden  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Bromderivv. Die  $\alpha$ -Bromderivv. lagern sich in der Hitze durch Allylwanderung in die  $\gamma$ -Derivv. um. II liefert mit PBr<sub>3</sub> neben öligen Prodd.  $\gamma$ -Bromcrotonsäure. I liefert wahrscheinlich wenig  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Bromnitril, in der Hauptsache findet nicht Bromierung, sondern Isomerisierung (vgl. unten) statt. Eine Mischung von IV u. viel Vinylbromessigsäureäthylester lieferte mit Na-Acetat nur  $\gamma$ -Acetoxycrotonsäureäthylester, doch kann daraus nicht gefolgert werden, daß die Rk. anormal verläuft, da möglicherweise bei der zur Durchführung der Rk. nötigen Temp. eine Isomerisierung des  $\alpha$ -Bromderiv. stattfindet, bevor es reagieren kann. AgOH liefert mit Vinylbromessigsäureäthylester 20% der Theorie an  $\gamma$ -Oxycrotonsäureäthylester. Die Vinylchloroessigeste geben mit trockenem CaBr<sub>2</sub> beim Erhitzen nur die  $\gamma$ -Bromcrotonester. Dennoch bilden sich wahrscheinlich die Vinylbromacetate, denn zu Beginn der Rk. übt das Rk.-Prod. eine starke Reizwrkg. auf die Augen aus (nur die Vinylbromacetate zeigen diese Wrkg.), die dann mit fortschreitender Rk. verschwindet. Vinylchloracetonitril reagiert sehr langsam mit CaBr<sub>2</sub> unter Bldg. des  $\gamma$ -Bromcrotonsäurenitrils. Vinylchloroessigsäure liefert mit NaJ in Aceton

in der Kälte  $\gamma$ -Jodcrotonsäure. Bei der Verseifung von *Vinylchloroessigsäuremethylester* mit HCl wurde die Bldg. sehr geringer Mengen  $\gamma$ -Chlorcrotonsäure beobachtet, die wahrscheinlich durch Isomerisation der Vinylchloroessigsäure unter dem Einfluß der HCl entstanden ist. Dies ist der einzige Fall einer anionotropen Isomerisation, der bei Vinylchloroessigsäuren beobachtet wurde. — 3. Anormale, prototrope Rk k.:  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CHX} \cdot \text{R} \longrightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CX} \cdot \text{R}$ . Einw. von NaOH auf *Vinylchloroessigsäure* führt diese sofort in  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure über. Das gleiche Verh. zeigen die entsprechenden Ester u. das Nitril, auch hier entsteht die  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure. Aus dem Nitril konnten bisweilen Spuren des entsprechenden Amids isoliert werden. Ein  $\gamma$ -Chlorcrotonsäurederiv. wurde nie beobachtet. Demnach findet im alkal. Medium ausschließlich prototrope Isomerisation statt.  $\text{NH}_3$ -Lsgg. wirken auf die *Vinylchloroessigester* ähnlich ein, doch ist hier die Hydrolyse der Esterfunktion weniger vollständig u. bei dem Nitril entsteht nur das  $\alpha$ -Chlorcrotonsäureamid. Einw. von Diäthylamin bewirkt zu 10% Bldg. einer *Diäthylaminverb.*, aber in der Hauptsache findet Umwandlung von *Vinylchloroacetat* in  $\alpha$ -Chlorcrotonat statt. Werden die *Vinylchloroessigester* mit einer Essigsäurelsg. von trockenem Na-Acetat erhitzt, so findet einzig u. allein Umlagerung zu  $\alpha$ -Chlorcrotonestern statt. Mit starken Säuren behandelt zeigen die Ester u. das Nitril der Vinylchloroessigsäure geringe Neigung, die  $\alpha$ -Chlorcrotonsäurederiv. zu geben. In verd. salzsaurer Lsg. konnte sogar innerhalb beschränkter Konz.-Grenzen völliges Verschwinden der prototropen u. dafür das Auftreten anionotroper Isomerisation beobachtet werden. Dennoch scheint allgemein in stark saurer Lsg. Wanderung des H-Atoms unter Bldg. von  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure einzutreten, nur verlaufen die Rk. nicht so einfach wie in alkal. Medium. Da die Hydrolyse der Ester u. des Nitrils der Vinylchloroessigsäure in Ggw. von Säuren nur durch längeres Erhitzen möglich ist, so findet nebenher auch starke Verseifung des Halogens statt, wodurch die Isolierung der  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure erschwert wird. Andererseits ist die Hydrolyse des Nitrils durch HCl immer von einer Absättigung der Doppelbindung durch 1 Mol. HCl begleitet u. führt so zuweilen überwiegend zur Bldg. eines *Dichloramids*. — Nach VAN SLEEN (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 21 [1902]. 209) geht II bei Behandlung mit Alkali in *Propionylameisensäure* über. Diese Umwandlung läßt sich leicht durch prototrope Isomerisation erklären:



Die Umwandlung von II verläuft nur langsam, u. es ist mehrstd. Erhitzen nötig, um wahrnehmbare Mengen Ketsäure zu erhalten. Dagegen zeigte es sich, daß III u. IV selbst in schwach alkal. Lsg. ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) eine sehr viel schnellere analoge Umlagerung erleiden. III u. IV werden innerhalb einiger Minuten verseift u. liefern vergleichbare Mengen I u. *Propionylameisensäure*. Eine  $\gamma$ -Oxysäure konnte nicht beobachtet werden. Von Säuren werden die Ester von II nur partiell verseift, während die Alkoholfunktion unverändert bleibt. Dagegen wurde II bei langem Kochen mit Säuren in *Propionylameisensäure* umgewandelt (vgl. VAN SLEEN, l. c.). I wird durch  $\text{PBr}_3$  unter Wanderung eines H-Atoms isomerisiert (nebenher findet geringe Bromierung der Alkoholfunktion statt). Wurde die Rk. unter gewissen Verdünnungsbedingungen durchgeführt, so konnte schließlich *Propionsäure* isoliert werden, deren Bldg. sich folgendermaßen erklärt: Nahezu das gesamte Nitril I isomerisiert sich in Ggw. des als Katalysator wirkenden  $\text{PBr}_3$  zum  $\alpha$ -Ketonitril,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$  (das erhalten wird, wenn das Rk.-Gemisch direkt dest. wird, ohne vorher mit W. behandelt zu werden), das bei der gewöhnlichen Aufarbeitung (Waschen mit W.) zu Propionsäure u. HCN hydrolysiert wird. Die Bldg. von Propionsäure wurde nur beobachtet, wenn die Rk. in Ggw. eines Lösungsm. durchgeführt wurde; wurde  $\text{PBr}_3$  auf das reine Nitril zur Einw. gebracht, so fand eine heftige Rk. statt, bei der ein großer Teil des Nitrils zers., der Rest bromiert wurde. Das nächst höhere Homologe von I lieferte mit  $\text{PBr}_3$  in äth. Lsg. neben wenig *Buttersäure* bromierte Nitrile. Bei den höheren Homologen wird wahrscheinlich die anormale Rk. ganz zurücktreten. Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den Unterr. anderer Autoren an Molekülen, in denen die CN-, COOH- u. COO-Alkylfunktionen durch KW-stoffreste oder Halogen ersetzt sind, zeigt, daß die Anwesenheit der Gruppen COOH, COO-Alkyl u. CN in  $\alpha$ -Stellung zu einer negativen, wanderungsfähigen Gruppe, auf diese Gruppe eine stabilisierende Wrkg. ausübt u. die  $\alpha$ , $\gamma$ -Wanderung durch Allylumlagerung in gewissem Ausmaß verhindert, während sie die Wanderungsfähigkeit des am selben C-Atom haftenden H-Atoms begünstigt. Die  $\gamma$ -substituierten Säuren, Nitrile u. Ester scheinen keine anormalen Rk. einzugehen, weder durch Anionotropie, noch durch Prototropie. Die beobachteten intramolekularen Umlagerungen sowie die





1051) beschriebene  $\gamma$ -Oxycrotonsäure, die im Gegensatz zur vorliegenden Säure leicht ein Lacton bildet, muß dagegen *cis*-Konfiguration besitzen. Die von VAN SLEEN (l. c.) bei langem Erhitzen von vinylglykolsaurem Ba mit Ä.-HCl erhaltene *cis*-Dipropionylameisensäure beschriebene Verb. (F. 108—110°) war wahrscheinlich ebenfalls *trans*- $\gamma$ -Oxycrotonsäure, doch konnte Vf. auf diesem Wege keine kristallisierte Säure isolieren — Verseifung von  $\gamma$ -Bromcrotonsäuremethyl- u. -äthylester mit KOH oder Ba(OH)<sub>2</sub> in der Kälte lieferte neben unverändertem Ester  $\gamma$ -Bromcrotonsäure (F. 74°) *trans*-Oxycrotonsäure mit NaOH entstand beim Erwärmen *trans*- $\gamma$ -Oxycrotonsäure. Wurde die Verseifung mit NaOH dagegen bei gewöhnlicher Temp. durchgeführt, so entstand aus dem Methyl-, Äthyl- u. Propylester neben wenig *trans*- $\gamma$ -Oxycrotonsäure größtenteils das Oxyd  $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH})_2$ , C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, aus W., F. 195° (Tetrabromid, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>4</sub>, weißes mikrokristallines Pulver, F. 191°); Hydrierung lieferte Buttersäure u.  $\gamma$ -Oxybuttersäure. Behandlung der  $\gamma$ -Bromcrotonsäureester mit AgOH lieferte die entsprechenden  $\gamma$ -Oxyester: Methyl-, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>15</sub> 118°,  $d^{20} = 1,123$ ,  $n^{20} = 1,465$ ; *p*-Nitrobenzoat, F. 76°. Äthylester, Kp.<sub>15</sub> 125°,  $d^{21} = 1,027$ ,  $n^{18} = 1,452$ ; *p*-Nitrobenzoat, F. 73°. Der hohe Kp. der Ester ist sicher eine Folge ihrer *trans*-Struktur. —  $\gamma$ -Diäthylaminocrotonsäureäthylester, aus dem entsprechenden  $\gamma$ -Bromester mit Diäthylamin in trockenem Ä.; Kp.<sub>15</sub> 111 bis 111,5°,  $d^{22} = 0,924$ ,  $n^{22} = 1,450$ . Pikrat, Krystalle aus Ä., F. 97—98°. — Zur Darst. der  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -vinylessigsäureester wurden die entsprechenden Oxyester in alkoh. Lsg. in Ggw. von Pyridin mit SOCl<sub>2</sub> behandelt (Verwendung von PCl<sub>3</sub> oder POCl<sub>3</sub> gab keine guten Ergebnisse). Methyl-, Kp. 149°, Kp.<sub>15</sub> 49—50°,  $d^{24,5} = 1,31$ ,  $n^{24,5} = 1,440$ . Äthylester, Kp. 161°, Kp.<sub>15</sub> 59°,  $d^{21,5} = 1,079$ ,  $n^{21,5} = 1,437$ . Propylester, Kp.<sub>15</sub> 73—74°,  $d^{19} = 1,046$ ,  $n^{19} = 1,438$ . Die Kpp. dieser Ester sind ungefähr gleich denen der entsprechenden gesätt. Verb. u. um ca. 30° niedriger als die der isomeren  $\gamma$ -Verb. Dieser Unterschied von 30°, der auch bei den entsprechenden Acetoxyverb. vorhanden ist, findet sich bei der Mehrzahl  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -substituierter Isomerer, sowohl bei den Äthylenderiv. als auch bei den gesätt. Verb. — Da I gegen alkal. Rk. sehr empfindlich ist, wurde es zu seiner Chlorierung mit dem doppelten Vol. Ä. verd. u. in der Kälte allmählich mit Pyridin u. SOCl<sub>2</sub> in dem Maße versetzt, daß immer etwas SOCl<sub>2</sub> im Überschuß vorhanden war; dabei entstand das  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -vinylacetonitril, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NCl, Kp.<sub>760</sub> 133—134°, Kp.<sub>130</sub> 82—84°,  $d^{20} = 1,073$ ,  $n^{20} = 1,441$ . Bei der Einw. von SOCl<sub>2</sub> auf I ohne Verdünnung durch Ä. findet eine viel heftigere Rk. statt, u. neben der vorigen Verb. entstehen ein gesätt. Dichlornitril sowie sehr wenig Krystalle (F. 106° aus Bzl.), die Cl enthalten u. eine Säurefunktion aufweisen. — Das gesätt. Dichlornitril (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>17,5</sub> 74—78°,  $d^{20} = 1,252$ ,  $n^{19} = 1,460$ ) liefert mit NaOH *trans*- $\alpha$ -Chlorcrotonsäure. Das entsprechende Dichloramid (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ONCl<sub>2</sub>, aus Bzl. weiße Blättchen, F. 121°) liefert mit NaOH ebenfalls *trans*- $\alpha$ -Chlorcrotonsäure, wird aber durch konz. HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht verändert, während es durch HNO<sub>3</sub> in  $\alpha$ , $\beta$ -Dichlorbuttersäure übergeführt wird. Dichlormethylester, Kp.<sub>20</sub> 84—85°,  $d^{19} = 1,267$ ,  $n^{19} = 1,453$ ; liefert mit NaOH *trans*- $\alpha$ -Chlorcrotonsäure. Die Stellung der Cl-Atome im Dichlornitril u. Dichlormethylester wurde nicht bestimmt; wahrscheinlich nehmen die Cl-Atome wie im Dichloramid die 2,3-Stellung ein. — *trans*- $\gamma$ -Oxycrotonsäure reagiert in Pyridinlsg. heftig mit SOCl<sub>2</sub> unter Bldg. schwarzer Harze, aus denen  $\gamma$ -Chlorcrotonsäure (F. 81—82°) isoliert werden konnte, die wahrscheinlich die *trans*-Form darstellt. Die von LESPIEAU (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 131 [1901]. 1411) erhaltene  $\gamma$ -Chlorcrotonsäure vom F. 77° (Kp.<sub>13</sub> 117°) schm. in Wirklichkeit bei 81—82° u. ist ident. mit der von BRAUN (C. 1930. II. 2510) sowie mit der vom Vf. erhaltenen  $\gamma$ -Chlorcrotonsäure. — Verseifung des  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -vinylessigsäuremethyl- u. -äthylesters mit verd. HCl lieferte  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -vinylessigsäure, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl (Kp.<sub>19</sub> 103—104°,  $d^{22} = 1,237$ ,  $n^{22} = 1,459$ ), die Br<sub>2</sub> in Chf.-Lsg. addiert, aber mehrere Dibromide zu liefern scheint. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1317—41. 1934.)

CORTE.

René Rambaud, Über intramolekulare Umlagerungen. III. Anormale Reaktionen der  $\alpha$ -substituierten Derivate der Vinylessigsäure. Experimentelle Untersuchung. (II. vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung der Beschreibung der experimentellen Einzelheiten zum vorigen Ref. Behandlung des Methyl-, Äthyl- u. Propylesters der  $\alpha$ -Oxyvinylessigsäure, CH<sub>2</sub>=CH·CH(OH)·COOH (I), mit PBr<sub>3</sub> in Ä. lieferte neben den entsprechenden Estern der  $\gamma$ -Bromcrotonsäure (Methyl-, Kp.<sub>15</sub> 87°,  $d^{19} = 1,490$ ,  $n^{19} = 1,498$ ; Äthylester, Kp.<sub>15</sub> 97—98°,  $d^{16} = 1,402$ ,  $n^{16} = 1,490$ ; Propylester, Kp.<sub>15</sub> 108—109°,  $d^{18} = 1,337$ ,  $n^{18} = 1,487$ ) ein Gemisch von  $\alpha$ -Brom- u.  $\alpha$ -Oxyvinylessigsäureestern ( $\alpha$ -Bromvinylessigsäureäthylester,  $d^{19} = 1,361$ ,  $n^{19} = 1,465$ ), die sich nicht trennen ließen. Im Falle des Äthylesters wurde das Gemisch mit SOCl<sub>2</sub> in Pyridin umgesetzt, wodurch die Oxyverb.

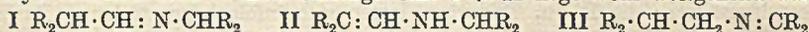
in das  $\alpha$ -Chlorid übergeführt wurde, das sich durch Dest. vom  $\alpha$ -Bromid trennen ließ. Beim Erhitzen lagern sich die  $\alpha$ -Bromvinylester in die  $\gamma$ -Bromcrotonester um. I liefert mit  $\text{PBr}_3$  in Ä. neben öligen Prodd., die möglicherweise  $\alpha$ -Bromvinylester enthalten (denn Dest. gibt neue Mengen  $\gamma$ -Bromcrotonsäure),  $\gamma$ -Bromcrotonsäure (aus PAe. glänzende Blättchen, F. 74,5°; liefert mit  $\text{Br}_2$   $\alpha,\beta,\gamma$ -Tribrombuttersäure, aus PAe., F. 132°). Die  $\alpha$ -Chlorvinylester werden durch  $\text{CaBr}_2$  unter Austausch des Halogens angegriffen, u. die zunächst entstehenden  $\alpha$ -Bromvinylester gehen bei längerem Erhitzen auf dem W.-Bad in die  $\gamma$ -Bromcrotonester über, für deren Darst. diese Rk. der direkten Einw. von  $\text{PBr}_3$  auf die  $\alpha$ -Oxyverb. überlegen ist. Rohe, durch Verseifung des Methylresters mit  $\text{HCl}$  erhaltene  $\alpha$ -Chlorvinylester lieferte bei der Vakuumdest. wenig  $\gamma$ -Chlorcrotonsäure (aus PAe., F. 82°; liefert mit  $\text{Br}_2$   $\gamma$ -Chlor- $\alpha,\beta$ -dibrombuttersäure, aus Cyclohexan, F. 119—120°). — Die Verseifung des Äthyl- u. Methylresters von I mit konz.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. verläuft schnell u. führt zu einem Gemisch von I u. Propionylameisensäure (Kp.<sub>23</sub> 79—80°, F. ca. 30°; *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 232°). Einw. von  $\text{PBr}_3$  auf Vinylglykolsäurenitril in Ä. oder  $\text{CCl}_4$  lieferte ein Prod., das bei der Aufarbeitung ein Gemisch von Propionsäure (Kp.<sub>17</sub> 51,5°, Kp.<sub>760</sub> 139—140°,  $d^{10} = 0,997$ ,  $n^{19} = 1,387$ ; Be-Salz, F. 136°) u.  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Bromnitrilen gab. Wurde bei der Aufarbeitung kein W. verwendet, so konnte Propionylcyanid,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CN}$ , isoliert werden; Kp. 109—110°,  $d^{23} = 0,958$ ,  $n^{23} = 1,398$ ; *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 205 bis 206°. Mit W. liefert Propionylcyanid Propionsäure. Einw. von  $\text{PBr}_3$  auf das homologe  $\alpha$ -Oxypentensäurenitril ergab Buttersäure u. unreine  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Bromnitrile. — Die Methyl-, Äthyl- u. Propylester der  $\alpha$ -Chlorvinylester liefern mit  $\text{NaOH}$   $\alpha$ -Chlorcrotonsäure (aus PAe. perlmutterglänzende, weiße Platten, F. 98,5—99°, Kp. 212°, Kp.<sub>14</sub> 111—112°; reagiert nicht mit Na- u. Ag-Acetat,  $\text{CaBr}_2$  u. Diäthylamin unter den Bedingungen, wo die Ester der  $\alpha$ -Chlorvinylester reagieren, u. absorbiert  $\text{H}_2$  in Ggw. von Pt-Schwarz sehr schlecht; bei langem Kochen mit Alkali gibt sie ölige Prodd., aus denen Propionylameisensäure isoliert werden konnte) u. mit wss.  $\text{NH}_3$   $\alpha$ -Chlorcrotonsäureamid ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{ONCl}$ , aus Cyclohexan, Krystalle, F. 111,5—112,5°). Der Methyl- u. Äthylester der  $\alpha$ -Chlorvinylester gibt beim Erwärmen mit Eg.-Na-Acetat  $\alpha$ -Chlorcrotonsäuremethyl- u. Äthylester der  $\alpha$ -Chlorvinylester zeigte dasselbe Verh. Der Methyl- u. der Äthylester der  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure gibt bei langem Stehen an der Luft gut ausgebildete Krystalle, die Krystallwasser besitzen, das sie bei 100° verlieren; ihre Konst. ist unbekannt. Durch wasserfreies Diäthylamin wird der  $\alpha$ -Chlorvinylester zum Teil in den  $\alpha$ -Chlorcrotonsäureäthylester umgewandelt, zum Teil entsteht ein Amin.  $\alpha$ -Chlorvinylacetoneitril liefert mit  $\text{NaOH}$  neben wenig  $\alpha$ -Chlorcrotonsäureamid  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure; in konz. Lsg. liefert  $\text{HCl}$  wahrscheinlich halogenierte u. nicht halogenierte Prodd. ( $\alpha,\beta$ -Dichlorbuttersäureamid, F. 121°); wird die äth. Lsg. des  $\alpha$ -Chlornitrils mit der theoret. Menge W. versetzt, mit  $\text{HCl}$  gesätt. u. dann erhitzt, so entsteht dieses gesätt. Dichloramid (möglicherweise neben wenig  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure); langes Kochen mit wss.  $\text{HCl}$  liefert wenig  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure neben öligen Prodd. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1342—55. 1934. Bordeaux, Lab. de Chimie minérale de la Fac. des Sciences.)

CORTE.

Richard Wegler und Albert Rüber, *Asymmetrische Reaktionen*. IV. Mitt. *Ursachen der optischen Auslese bei Reaktionen mit optisch-aktiven Katalysatoren*. (III. vgl. C. 1935. I. 687.) Um Einblicke in die früher beobachtete Wrkg. von Brucin zu erhalten, das bei der Veresterung von racem. sek. Alkoholen starke opt. Auswahl bewirkt, untersuchten Vff. die Veresterung von  $\alpha$ -Phenyläthylalkohol mit Acetanhydrid in Ggw. von opt.-akt. tert. Basen verschiedener Konst. Diese Basen bewirkten überraschenderweise gegenüber Brucin nur eine ganz geringe opt. Auslese; während Brucin ein Ester-Alkoholgemisch mit  $\alpha_D^{20} = -23^\circ$  lieferte, gaben Nicotin, Benzylpipercolin, Dimethyl- $\alpha$ -phenäthylamin u. Methylpropyl- $\alpha$ -phenäthylamin Werte von  $-0,2^\circ$  bis  $-0,5^\circ$ . Auch die partielle Amidbildg. aus rac. Hydratropasäurechlorid u. prim. oder sek. Basen ergab nur geringe ( $< 0,2^\circ$ ) oder gar keine opt. Auslese. Abhängigkeiten der opt. Auslese von der Konst. der Katalysatoren haben sich bis jetzt nicht ergeben. Die Bedingungen für die opt. auswählende Wrkg. des Brucins waren also in anderer Richtung zu suchen. Es wurden daher Alkaloide vom Typ des Cinchonins untersucht. Cinchonin (als Acetylverb.) lieferte ein Esteralkoholgemisch mit  $\alpha = +3,9^\circ$ , das isomere Cinchonidin, das sich nur durch konfigurative Änderungen an 1 oder 2 von 4 Asymmetriezentren vom Cinchonin unterscheidet, ergab  $\alpha = -2,2^\circ$ . Anscheinend bewirken die Asymmetriezentren des Cinchonins vorwiegend Auswahl nach der  $+$ -Seite, während die Konfigurationsänderung bei der Umwandlung in Cinchonidin zu einer

stärkeren Auswahl nach der —-Seite führt, die den noch vorhandenen Einfluß der unveränderten Asymmetriezentren überlagert. Es sollte also gelingen, durch Anhäufung von Asymmetriezentren Katalysatoren mit guter opt. Auswahl zu finden, wenn alle Asymmetriezentren Auswahl nach derselben Seite bedingen; ob dabei gleiche konfigurative Anordnung vorliegen muß, ist noch ungeklärt, aber wahrscheinlich. Gemäß dieser Annahme lieferte das 2 Asymmetriezentren enthaltende (+)-Dimethylbornylamin ein Esteralkoholgemisch mit  $\alpha_D^{20} = +1,6^\circ$ , das Diastereoisomere ergab  $+12,8^\circ$ . Gegenüber den oben erwähnten Aminen ist die Wirksamkeit der opt. Auslese um das 25—50-fache erhöht. — *N-Methylbornylamin*, durch 100-std. Erhitzen von 300 g Japancampher mit 335 g Methylformamid u. 75 g 100%<sub>ig</sub>. HCO<sub>2</sub>H zum schwachen Sieden. Ölbadtemp. am Schluß der Rk. 195—200°; man verseift das Rk.-Prod. mit sd. konz. HCl. Ausbeute 200—240 g. Kp.<sub>12</sub> 91°, Kp.<sub>27</sub> 108°. Nach Abtrennen des in W. wl. salzsauren d-Amins u. Umkrystallisieren des Bitartrats aus Methanol  $\alpha_D^{20} = -52,3^\circ$ . *Methyläthylbornylamin*, aus Methylbornylamin ( $\alpha = -50,4^\circ$ ), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J u. NaOH in Toluol bei 200°.  $\alpha = +8,1^\circ$ . *Dimethylbornylamin*, aus Methylbornylamin ( $\alpha = +87,2^\circ$  bzw.  $-49^\circ$ ) u. CH<sub>3</sub>J.  $\alpha = +32^\circ$  bzw.  $-27,5^\circ$ . *Methyläthanolbornylamin*, aus Methylbornylamin ( $\alpha = +82,5^\circ$  u.  $-51,1^\circ$ ) u. Äthylenoxyd bei 185°.  $\alpha = +36,4^\circ$  (aus d-Amin); das l-Amin lieferte tert. Basen mit  $\alpha = -35,5^\circ$  u.  $-56,5^\circ$ ; anscheinend ist bei einer dieser Rkk. Umlagerung an einem Asymmetriezentrum erfolgt. — *N-Methyl- $\alpha$ -phenäthylamin*,  $\alpha = -76^\circ$ . *Dimethyl- $\alpha$ -phenäthylamin*,  $\alpha = -60^\circ$ . *Hexahydronicotin*,  $\alpha = -26^\circ$ . *Benzylideriv.*,  $\alpha = -24,2^\circ$ . *d- $\alpha$ -Pipicolin*,  $\alpha = +28,6^\circ$ . *Benzylideriv.*, Kp.<sub>11</sub> 118°,  $\alpha = +79,8^\circ$ . *Methylenbispipicolin*, Kp.<sub>11</sub> 121,5°,  $\alpha = -128^\circ$ . — Asymm. Veresterung von  $\alpha$ -Phenäthylalkohol in Ggw. von tert. Aminen, Acetylcinchonin, Acetylcinchonidin u. Acetylchinin s. Original. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1055—59. 12/6. 1935. Stuttgart, Techn. Hochschule.) OSTERTAG.

**Richard Wegler und Albert Ruzicka**, *Über die Enaminform von Schiffsbasen*. Bei Verss. zur Darst. von opt.-akt. Aminen durch Kondensation von d-Valeraldehyd mit NH<sub>3</sub> oder Aminen u. katalyt. Red. der SCHIFFSchen Basen entstanden inakt. oder nur schwach akt. Amine. Die weitgehend racemisierten Amine werden unter den Vers.-Bedingungen nicht weiter racemisiert. Akt. Amine erhält man, wenn man die Darst. der SCHIFFSchen Basen kurz vor oder besser während der Rk. vornimmt; die Racemisierung erfolgt also nicht bei der Red. Opt.-akt. SCHIFFSche Basen erhält man aus d-Valeraldehyd u. NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub>, Benzylamin, Anilin oder  $\alpha$ -Phenäthylamin bei 0°; sie racemisieren sich vollständig bei der Vakuumdest. oder bei längerem Stehen bei 15—20°. Die Racemisierung der SCHIFFSchen Basen (I) muß über eine Verb. verlaufen, bei der die Asymmetrie aufgehoben ist. Hierfür kommen nur die Enaminformen (II) in Frage; Umlagerung in isomere SCHIFFSche Basen (III) kommt nicht in Betracht, weil man dann z. B. bei der Wiederaufspaltung der Base aus Benzylamin u. Hydratropaaldehyd einen anderen, dem Amin entsprechenden Aldehyd erhalten müßte. Das Gleichgewicht  $I \rightleftharpoons II$  liegt wohl weitgehend auf der

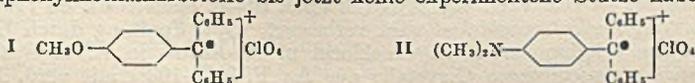


Seite von I. — Wenn sich d-Valeraldehydimin schon bei 15—20° racemisiert, dürfte eine opt.-akt. SCHIFFSche Base aus opt.-akt. Hydratropaaldehyd nicht mehr existenzfähig sein. Dies ist tatsächlich der Fall. Der Hydratropaaldehyd ist sehr schwach akt.; die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Spaltung des Aldehyds mittels opt.-akt. Phenäthylsemicarbazid das Semicarbazon racemisiert wird, ist sehr gering, da sich Valeraldehyd weder als Phenylhydrazon, noch als Semicarbazon bei 100° racemisiert. Die Gruppe C:N·NHR scheint keiner enaminartigen Umlagerung fähig zu sein. — *d-Valeraldehyd*, durch Oxydation von akt. Amylalkohol aus Melassefuselöl mit Na<sub>2</sub>·Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Kp. 92°,  $\alpha = +10-11^\circ$ . *Schiffsche Basen* durch Umsetzung mit 1 Mol Amin in Ä. bei 0°, Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Filtrieren u. Absaugen des Ä. bei 20°. *Benzylimid*,  $\alpha = +4,30^\circ$ , *Anil*,  $\alpha = +5,4^\circ$ , *Phenylhydrazon*,  $\alpha = +12,7^\circ$ . *Benzylimid*, *Anil*, *Imid*, *Methylimid*, *Phenäthylimid* sind nach 10 Stdn. bei 50° inakt., das Phenylhydrazon u. das *Semicarbazon* (F. 105°,  $\alpha = +3,1^\circ$  in Ä.) werden nicht racemisiert; die Racemisation der SCHIFFSchen Basen wird durch Zusatz von etwas Amin stark verzögert. — Das Verf. von KLAGES (Ber. dtsh. chem. Ges. 38 [1905] 1969) zur Darst. von *Hydratropaaldehyd* wird verbessert. Opt. Spaltung durch Umsetzung mit (—)- $\alpha$ -Phenäthylsemicarbazidhydrochlorid u. Na-Acetat in Ä. u. Spaltung des (—)- $\alpha$ -Phenäthylsemicarbazons (Krystalle aus Ä., F. 101—103°) mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Dampfstrom. Kp.<sub>12</sub> 88°,  $\alpha_D^{20} = -0,55^\circ$ . Gibt mit Aminen inakt. Verb., die bei der

Spaltung inakt. Aldehyd liefern. (Ber. dtsch. chem. Ges. **68**. 1059—62. 12/6. 1935. Stuttgart, Techn. Hochsch.) OSTERTAG.

**Paul Rumpf**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die als Reaktion von Schiff bezeichnete Farbreaktion der Aldehyde*. Nach einer histor. Übersicht über die Theorie der Triphenylmethanfarbstoffe u. über die bisherigen Verss. zur Erklärung der Fuchsinchwefligsäurerk. teilt Vf. außer den C. **1932**. II. 2084 referierten Verss. kinet. Unterss. über die Fuchsinchwefligsäurerk., Verss. über die Einw. von Aldehyden auf wss. Lsgg. von Aminalszen (Anilin + Acetaldehyd in wss. SO<sub>2</sub>) u. Unterss. über die elektrometr. Titration von Anilin, o-, m- u. p-Phenylendiamin, p-Aminodimethylanilin, Benzidin, p,p'-Diaminodiphenylmethan, -triphenylmethan u. -triphenylcarbinol u. p,p',p''-Triamino-m-methyltriphenylmethan mit. Die C. **1932**. II. 2084 gegebene Erklärung der Farbkr. der Aldehyde mit Fuchsinchwefligsäure konnte nicht aufrecht erhalten werden. p,p',p''-Triaminotriphenylcarbinol nimmt bei p<sub>H</sub> = 7 die Ladung von 1 H-Ion auf u. liefert ein gefärbtes Kation mit mindestens 2 freien NH<sub>2</sub>-Gruppen, deren Basizität aber sehr gering ist. p,p',p''-Triaminotriphenylmethan liefert mit 3 Mol Säure farblose Salze, indessen ist seine erste bas. Dissoziationskonstante viel geringer als die des Carbinols. Das abweichende Verh. des Carbinols ist dadurch zu erklären, daß die +-Ladung des gefärbten Kations nicht im Sinne der Chinontheorie an einem N-Atom sitzt, sondern durch Austritt eines Elektrons am Methan-C-Atom zustandekommt. Die Ladung nimmt also zu den 3 NH<sub>2</sub>-Gruppen p-Stellung ein u. behindert deren Salzbdg. wie beim p-Phenylendiamin, dessen einwertiges Ion erst in stark saurer Lsg. in das zweiwertige übergeht. Analoge Folgerungen ergeben sich aus Lichtabsorptionsbestst. In Ggw. von SO<sub>2</sub> verbinden sich die SO<sub>3</sub>'-Ionen mit Hilfe einer Kovalenz mit dem Methan-C unter Bldg. eines farblosen Komplexes. Die Konstante der Zers. der Leukosulfonsäure in Carbonium- u. Sulfitionen spielt dabei eine ähnliche Rolle wie die bas. Dissoziationskonstante des Carbinols. Während aber bei einem gegebenen p<sub>H</sub> die Konz. von OH' sich nur in engen Grenzen ändern kann, kann sich die von SO<sub>3</sub>' mit der Zufuhr von SO<sub>2</sub>-Gas stark vergrößern. Das den farblosen Derivv. zukommende p<sub>H</sub>-Gebiet wird dadurch stark erweitert. Bei Zusatz von Aldehyden färben sich die entfärbten Lsgg. in sehr kurzer Zeit wieder. Die Lichtabsorption der in W. sl. u. meistens unbeständigen Verb. liegt bei 5600—5850 Å. Durch gleichzeitige Einw. von SO<sub>2</sub> u. Aldehyd auf Fuchsin in W. wird ein je nach Bedingungen wechselnder Anteil an NH<sub>2</sub>-Gruppen des Fuchsin durch (wahrscheinlich ionisierte) Gruppen NH·CHR·SO<sub>3</sub>H ersetzt. Der Umfang dieser Rk. hängt ab von der Natur des Aldehyds, von der H'- u. OH'-Konz. in dem betreffenden Medium u. von der Konz. der einzelnen Rk.-Komponenten. Unter den üblichen analyt. Bedingungen (großer Überschuß an SO<sub>2</sub> u. Aldehyd gegenüber Fuchsin in stark verd., alkoholfreier wss. Lsg.) reagiert Formaldehyd mit 3, Acetaldehyd u. seine Homologen mit 2 NH<sub>2</sub>-Gruppen; die Lichtabsorption liegt unter diesen Bedingungen bei 5600 bis 5700 Å, je nach dem angewandten Aldehyd. Die Monoderivv. sind isolierbar u. geben Leukosulfonsäuren; die Di- u. Triderivv. lassen sich infolge der stärkeren Basizität des Methan-C u. der geringeren Basizität der Aminogruppen nicht mehr entfärben. (Ann. Chim. [11] **3**. 327—42. Mai/Juni 1935. Paris, Faculté des Sciences u. Institut de Chimie.) OSTERTAG.

**W. Dilthey und R. Wizinger**, *Konstitution und Farbe*. (*Heteropolare*. XXV. Mitt.) (XXIV. vgl. C. **1935**. I. 1214.) Auf Grund der Absorptionsmessungen von GIRKE u. LANZERATH (Dissertation, Bonn 1935) an *p*-Methoxytriphenylcarbeniumperchlorat (I) u. der entsprechenden Dimethylaminoverb. (II) (als Carbeniumsalze geschrieben; das +-Zeichen außerhalb der Klammern könnte hier auch an das zentrale C-Atom gesetzt werden, es bedeutet keine Teilung des Elektrons, sondern, z. B. bei Pyreniumsalzen, das Eingeständnis der Unbestimmbarkeit des Sitzes der Ladung im Ion), sowie an anderen mono-, di- u. trisubstituierten Tritanfarbstoffen (vgl. z. B. auch KRÜSS, Z. physik. Chem. **51** [1905]. 281) kommen Vff. zu dem Schluß, daß die von HANTZSCH u. BURAWOY geäußerten Ansichten über die Wrkg. der Auxochrome u. über das Vorhandensein von speziellen konjugierten Systemen auch in der Lichtabsorption der amin. Triphenylmethanfarbstoffe bis jetzt keine experimentelle Stütze haben.



Nach Vff. wäre eine Fortführung der Diskussion vermeidbar, wenn man sich

entschließen würde, nach dem Vorgang WERNERS die Wertigkeitserhöhung von O u. N als unbeweisbar zu unterlassen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1037—40. 12/6. 1935. Bonn, Univ.)

CORTE.

**Kozo Hayashi**, *Spektrographische Untersuchungen über die Farbstoffe vom Benzopyryliumtypus*. IV. Weiteres über die Einflüsse von Hydroxylsubstitution am Benzopyryliumkern. (III. vgl. C. 1935. I. 3271.) Die früheren Unters. werden auf eine Anzahl von Flavyliumsalzen aus 4-Oxy- bzw. 4-Methoxyacetophenon u. arom. Aldehyden ausgedehnt. Das mit Pelargonidin isomere 3,6,7,4'-Tetraoxyflavylumchlorid löst sich nach HEALEY u. ROBINSON (C. 1935. I. 248) in alkoh. HCl orangerot, in Alkali violettrot; Vf. stellte fest, daß sich das analoge 6,7,4'-Trioxyflavylumchlorid in diesen Mitteln gelb bzw. schwach violettstichig rot löst; das mit Malvidin isomere 3,6,7,4'-Tetraoxy-3',5'-dimethoxyflavylumchlorid löst sich in alkoh. HCl rot, in Alkali unbeständig blau. Blaufärbung durch Alkalien hängt mit der Ggw. eines OH in 3 innig zusammen; anomale Farbbrk. mit Alkalien scheinen nur bei Farbstoffen ohne OH in 3 vorzukommen. — Für die Anthocyanidinfarbstoffe ist das OH in 4' spektrochem. charakterist. OH u. OCH<sub>3</sub> verhalten sich in bezug auf Verschiebung der Absorptionsmaxima gleichwertig. Die in 5 unsubstituierten Oxyflavylumchloride absorbieren völlig anders als die früher beschriebenen, in 5 mit Benzoyloxy substituierten Farbstoffe. Das kernständige CH<sub>3</sub>, das in der Flavongruppe einem H gleichwertig ist, verursacht bei den Anthocyanidinen eine geringe Änderung in der Gestalt der Absorptionskurve. Das 1. Absorptionsband des 4'-Oxyflavylumchlorids ( $1/\lambda = 2180$ ) wird durch 1 OH oder OCH<sub>3</sub> im Benzopyryliumkern um 30—50 Frequenzeinheiten bathochrom verschoben. Dies gilt auch für 7,8,4'- u. 6,7,4'-Trioxyflavylumchlorid gegenüber der 7,4'-Verb. OH in 3 verschiebt das 1. Band des 7,4'-Dioxyflavylumchlorids um 180 Einheiten nach  $1/\lambda = 1950$ ; die (bathochrome) Verschiebung durch das OH in 3 ist ebenso groß wie bei Pelargonidin-Apigeninidin, Cyanidin-5,7,4'-Trioxy-3'-methoxyflavylumchlorid, Delphinidin-3',4',5'-trimethyläther-5,7-Dioxy-3',4',5'-trimethoxyflavylumchlorid. Das 2. Absorptionsband ( $1/\lambda = \text{ca. } 2500$ ) tritt bei den nicht benzoilierten Flavylumchloriden nur dann auf, wenn OH in 3 steht u. gleichzeitig das Seitenphenyl nicht oder nur einmal substituiert ist; es ist bei 3,7,4'-Trioxyflavylumchlorid (2600), Pelargonidin (2500?), 3,5,7,3'-Tetraoxy- u. 3,5,7-Trioxyflavylumchlorid (2450) vorhanden. Zusammenhänge zwischen der Konst. der Farbstoffe u. dem Vork. des 3. Bandes lassen sich bis jetzt nicht feststellen. Das 4. Band, ist bei den untersuchten Farbstoffen meist nur klein, in der Lage wenig variabel; bei Cyanidin, Delphinidin u. den vom Phloroglucinaldehyd ableitbaren Verbb. besteht es aus 2 kleinen Bändern. Bei einigen Verbb. tritt ein deutliches Band bei  $1/\lambda = 3400\text{—}3500$  auf. Das 5. Band im Ultraviolett ( $1/\lambda = 4100$ ) ist auf einfachere Verbb., die im Seitenphenyl nur den 4'-Substituenten tragen, beschränkt; bei Verbb. mit OH in 3 kommt es mit Ausnahme von Pelargonidinchlorid nicht vor. — Die Zusammenhänge zwischen Konst. u. Absorptionsspektrum der Oxyflavylumchloride sind sehr verwickelt. Für die spektrochem. Charakterisierung der Anthocyanidine ist anscheinend die gesamte, für jeden Farbstoff eigentümliche Kurvengestalt von Bedeutung; es genügt nicht, wie es meistens geschieht, nur die Absorption im sichtbaren Gebiet zur Identifizierung der Anthocyanidine heranzuziehen.

**Versuche**. Die Absorptionsmessungen wurden in absol. A. mit 0,12% HCl vorgenommen. Die Zahlen in ( ) sind die Frequenzen der Absorptionsmaxima. Wo nichts anderes vermerkt, wurden die Flavylumchloride aus den betreffenden Komponenten mit HCl-Gas in Essigester dargestellt. Zp. = Zers.-Punkt. — 4'-Oxyflavylumchlorid C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl + 2H<sub>2</sub>O, aus Salicylaldehyd u. p-Oxyacetophenon. Braunrote, prismat. Nadeln mit violetter Metallglanz aus 0,5%<sub>ig</sub> HCl + etwas A. Zp. 127—128° (2180, 3500, 4050). L. in A. orangefarbig, mit NaOH oder Soda rot, dann sehr rasch gelb, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb mit schwach grüner Fluorescenz. IRVINE u. ROBINSON (C. 1928. I. 62) geben etwas andere Eigg. an. — 7-Oxyflavylumchlorid C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl + 2H<sub>2</sub>O, aus  $\beta$ -Resorcyaldehyd u. Acetophenon. Braune Nadeln aus 2%<sub>ig</sub> HCl, wird von ca. 140° an braunschwarz, zers. sich bei 249—250° (2280, 3480, 4100). L. in A. braun, mit NaOH rötlichbraun, mit HCl gelb, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb mit starker grüner Fluorescenz. — 7,4'-Dioxyflavylumchlorid C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl + H<sub>2</sub>O, aus  $\beta$ -Resorcyaldehyd u. 4-Oxyacetophenon. Violettglänzende, orangebraune Prismen aus wss.-alkoh. HCl, sintert bei ca. 180°, verändert sich bis 260° nicht weiter (2130, 3150, 3580, 4100). L. in A. rotorange, mit Alkali purpurrot, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb mit grüner Fluorescenz. — 7-Oxy-4'-methoxyflavylumchlorid C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl +  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O, aus  $\beta$ -Resorcyaldehyd u.

4-Methoxyacetophenon. Braune mkr. Nadeln aus 0,5%ig. HCl, Zp. 182° (2130, 3150, 3580, 4100). L. in A. braun, mit Alkali unverändert, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb mit grüner Fluorescenz. — 3,7,4'-Trioxyflavylumchlorid C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl + H<sub>2</sub>O, aus β-Resorcyraldehyd u. ω-4-Dioxyacetophenon. Violettblänzende Krystalle, sintert etwas bei 260°, zers. sich nicht bis 290° (1950, 2600, 3530). — 3,7-Dioxy-4'-methoxyflavylumchlorid C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Cl + 1½H<sub>2</sub>O, aus β-Resorcyraldehyd u. ω-Acetoxy-4-methoxyacetophenon. Schokoladefarbige, grünlänzende Krystalle aus 1%ig. HCl, Zp. 211° (1950, 2600, 3550). L. in A. orange, mit viel W. farblos, mit Alkali violett, in verd. NaOH rot, in Sodalsg. schwach bläulichrot, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit starker grüner Fluorescenz. — 7-Oxy-4'-methoxy-5-methylflavylumchlorid C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Cl + H<sub>2</sub>O, aus Orcylaldehyd u. 4-Methoxyacetophenon. Orange Nadeln aus 2%ig. HCl, sintert bei 125°, Zp. 242—243° (2130, 3150, 3580, 4100). L. in A. orange, mit verd. Alkali etwas rötlicher mit grünlischer Fluorescenz, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb mit starker grüner Fluorescenz. Orcylaldehyd, durch Sättigen von Orcin + HCN in Ä. mit HCl u. Kochen des Imidhydrochlorids mit W. Gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 180°. — 4'-Oxy-8-methoxyflavylumchlorid C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl + 2½H<sub>2</sub>O, aus 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd u. 4-Oxyacetophenon. Braune Nadeln aus 0,5%ig. HCl, sintert bei 115°, Zp. 138—139° (2150, 3480, 4100). L. in A. braun, mit NaOH bräunlichgelb, mit Sodalsg. rosa, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orange. — 6,4'-Dimethoxyflavylumchlorid C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl + 3H<sub>2</sub>O, aus 2-Oxy-5-methoxybenzaldehyd u. 4-Methoxyacetophenon. Orangebraune Nadeln aus 0,5%ig. HCl, ist vakuumtrocken sehr hygroskop. Zp. 138—139° (2150, 3400, 4100). L. in A. gelb, mit Alkali blau, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb. — 3,3',4'-Trioxyflavylumchlorid C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl + 2H<sub>2</sub>O, aus Salicylaldehyd u. ω-3,4-Trioxyacetophenon. Violette Nadeln oder Prismen aus verd. HCl, sintert etwas bei 160°, Zp. 222—223° (2000, 3480). L. in A. rot, mit FeCl<sub>3</sub> blauviolett, mit Sodalsg. purpurrot, mit NaOH purpur. — 3,7,3',4'-Tetraoxyflavylumchlorid, Fisetinidinchlorid, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Cl + H<sub>2</sub>O, aus β-Resorcyraldehyd u. ω-3,4-Trioxyacetophenon. Rote Prismen aus wss.-alkoh. HCl, schm. nicht bis 270° (1900, 2700, 3500). Gibt Farbbrk. wie Cyanidin. — 6,7,4'-Trioxyflavylumchlorid C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl, aus 2,4,5-Trioxybenzaldehyd u. 4-Oxyacetophenon mit HCl in Essigester + absol. A. Rotbraune, etwas violettstichige Nadeln aus 0,5%ig. HCl, sintert etwas bei 250°, Zp. 284° (2100, 3000, 3400; in 0,1%ig. alkoh. NaOH 1800, 3000, 4100). L. in A. orange, mit verd. HCl gelb, mit Alkali violettstichig rot, mit FeCl<sub>3</sub> rotviolett; in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb mit starker grüner Fluorescenz. Ob die Verschiebung des Absorptionsspektrums auf Konst.-Änderung oder auf bloßer Alkalisalzbldg. beruht, muß noch untersucht werden. — 2,4,5-Trioxybenzaldehyd, aus Oxyhydrochinon, HCN u. HCl, schwach braungelbe Nadeln aus W., Zp. 223°. — 3,6,7,4'-Tetraoxy-3',5'-dimethoxyflavylumchlorid C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>Cl + 2H<sub>2</sub>O, aus 2,4,5-Trioxybenzaldehyd, ω-4-Diacetoxy-3,5-dimethoxyacetophenon u. HCl in Essigester + absol. A. Rotbraune Nadeln aus verd. HCl, Zp. 257—258° (1950, 3480). L. in A. rot, mit NaOH erst azurblau, dann bräunlich, mit Sodalsg. purpurn; in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eosinrot ohne Fluorescenz. — 7,8,4'-Trioxyflavylumchlorid C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl + 1½H<sub>2</sub>O, aus Pyrogallolaldehyd u. 4-Oxyacetophenon. Rotbraune Nadeln aus Methanol + verd. HCl, wird bei 100° tief braun, sintert bei 250°, Zp. 267° (2100, 3500, 4100). L. in A. rotbraun, mit verd. HCl heller, mit verd. NaOH blauviolett, rasch in Schmutziggrün übergehend, mit Sodalsg. blauviolett, mit FeCl<sub>3</sub> grün, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotorange. — 7,8-Dioxy-4'-methoxyflavylumchlorid C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Cl + H<sub>2</sub>O, aus Pyrogallolaldehyd u. 4-Methoxyacetophenon. Braune Prismen aus Methanol + verd. HCl, sintert bei 180°, Zp. 183—184° (2100, 3500, 4100). L. in A. braun, mit verd. HCl rötlichbraun, mit NaOH erst blau, dann sehr rasch grün u. schmutziggelb, mit Soda violett, mit FeCl<sub>3</sub> grün, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orangefarbig. (Acta phytochim. 8. 179—206. Mai 1935. Tokyo, Kaiserl. Univ. [Orig.: dtsch.] OSTERTAG.

A. B. F. Duncan, *Das Absorptionsspektrum des Acetondampfes im fernen Ultraviolett*. Das ultraviolette Absorptionsspektrum des Acetondampfes wird mit einem Vakuumgitterspektrographen unter einem Druck von 0,0025—0,15 mm Hg (Lichtquelle: kondensierte Entladung in H<sub>2</sub>) bis herunter auf 850 Å aufgenommen. Oberhalb 1300 Å werden diskrete Banden gefunden u. genau ausgemessen, zwischen 850 u. 1300 Å existiert nur kontinuierliche Absorption. Die Banden werden in ihrem Charakter beschrieben u. das ganze Spektrum qualitativ gedeutet. Eine komplette Einordnung der Banden in ein Energieniveauschema, die vollständige Angabe von Elektronenzuständen u. Schwingungsübergängen dagegen gelang auf Grund der beobachteten Daten nicht. (J. chem. Physics 3. 131—32. März 1935. Department of Chemistry, Brown Univ.) DADIEU.

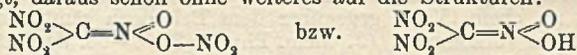
D. E. Teets und D. H. Andrews, *Studien an schwingenden mechanischen Modellen*.

I. Benzol, Toluol und die Phenylhalide. Mit einer experimentellen Anordnung, welche der von KETTERING, SHUTTS u. ANDREWS (vgl. C. 1930. II. 2861) nachgebildet war, werden die mechan. Schwingungsspektren von Modellen des Bzl., Toluols, Cl-, Br- u. J-Benzols beobachtet. Die verschiedenen Schwingungsformen werden ermittelt, mit den von WILSON (C. 1934. II. 1421) nach der Gruppentheorie abgeleiteten verglichen u. schließlich den entsprechenden beobachteten Ramanfrequenzen zugeordnet. Im Falle der einfacheren Bewegungstypen ist eine leidliche Übereinstimmung zwischen opt. u. mechan. Frequenzen festzustellen, besonders bezüglich der Frequenzverschiebungen bei den Übergängen zwischen den einzelnen Derivv. (J. chem. Physics 3. 175—80. März 1935. Department of Chemistry Johns Hopkins Univ. Baltimore.) DADIEU.

J. W. Murray, V. Deitz und D. H. Andrews, *Studien an schwingenden mechanischen Modellen. II. Die Serie: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl-C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden mechan. Modelle für folgende Moll. nach der PAULINGSSchen Resonanzformel für Bzl. konstruiert: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl; o-m-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, (1,2,3)-, (1,2,4)-, (1,3,5)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>. Die mechan. Spektren dieser Modelle werden beobachtet u. mit den Ramanspektren verglichen. Auch hier zeigt sich eine gewisse Analogie, besonders bei den Übergängen in den einzelnen Reihen. Das ermöglicht die Identifizierung einiger mit den Bewegungen der Cl-Atome verbundenen Frequenzen, sowie der Linie 992 cm<sup>-1</sup>, welche der symm. Pulsation des Bzl.-Ringes zugehört. Die Bewegungstypen zeigen eine Entw. von der symm. Gruppe des C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, (welche mit der Gruppentheorie in Beziehung gebracht werden kann) über die verschiedenen Doublets u. Triplets, welche den dazwischen liegenden weniger symm. Gliedern entsprechen — zum C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>, welches dem C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> analog ist. (J. chem. Physics 3. 180—88. März 1935. Department of Chemistry, Johns Hopkins Univ. Baltimore.) DADIEU.

B. Timm und R. Mecke, *Untersuchungen zum Ramaneffekt organischer Moleküle (die Schwingungsstruktur der Acetylene)*. Es wird eine relativ einfache Ramanapparatur zur Unters. bei tiefen Temp. konstruiert. Damit werden die Ramanspektren von Diacetylen u. Vinylacetylen aufgenommen. Die Filterung des Lichtes erfolgte durch eine wss. Lsg. von NaNO<sub>2</sub> u. Methylviolett in CH<sub>3</sub>OH. HC≡C—C≡CH lieferte die Frequenzen 231 (0), 411 (1), 488 (2), 644 (2), 2183 (10), H<sub>2</sub>C=CH—C≡C—H die Linien 625 (0), 1285 (1), 1397 (0 br), 1599 (4), 2098 (10). 3010 (1), 3096 (0), 3300 (?). Durch Hinzunahme der ergänzenden Ultrarotmessungen von BARTHOLOMÉ (C. 1933. II. 3810) sowie durch Vergleich mit den Spektren homologer Verbb. gelingt die Zuordnung der Frequenzen zu den Schwingungsformen der Moll. u. damit die Analyse der Spektren. (Z. Physik 94. 1—10. 12/3. 1935. Heidelberg.) DADIEU.

Louis Médard, *Ramaneffekt der Nitromethane*. Es werden die Ramanspektren von CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, CH(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> u. CCl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> aufgenommen. Die inneren Schwingungen der NO<sub>2</sub>-Gruppe werden bei ca. 1360, 1610 u. 420 cm<sup>-1</sup> angegeben, u. zeigen einen gewissen Gang mit der Zahl der NO<sub>2</sub>-Gruppen im Mol. ω<sub>1</sub> nimmt in der Reihe CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> → CH(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> → CCl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> → C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ab, ebenso der Winkel zwischen den beiden N=O-Valenzen, ein Effekt, der vermutlich durch die Häufung bzw. gegenseitige Beeinflussung der NO<sub>2</sub>-Gruppen eintritt. Wenn man von den Spektren des C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> u. CH(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> die inneren Schwingungen der NO<sub>2</sub>-Gruppe abzieht, erhält man Spektren, die keine glatte Analogie zu denen des CCl<sub>4</sub> bzw. CHCl<sub>3</sub> zeigen. Jedoch hält es Vf. für nicht berechtigt, daraus schon ohne weiteres auf die Strukturen:



zu schließen. (J. Chim. physique 32. 136—41. 25/2. 1935. Lab. Central des Poudres.) DADIEU.

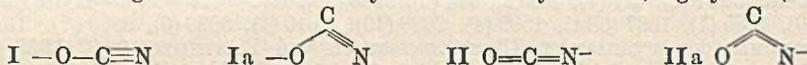
C. S. Siva Rao, *Ramaneffekt der in verschiedenen Zuständen befindlichen Oxalsäure*. Die Ramanfrequenzen der Oxalsäure liegen für den kristallinen Zustand bei 473, 851, 1506, 1640 u. 1758 cm<sup>-1</sup> u. ε für den gel. bei 248 (?), 480, 673, 845, 1430, 1656, u. 1744 cm<sup>-1</sup> u. zwar sind die ersteren schärfer als die letzteren. Die Frequenzen 480, (673?) u. 850 cm<sup>-1</sup> werden den äußeren Mol.-Schwingungen zugeordnet, von der Frequenz 1430 wird angenommen, daß sie der OH-Gruppe zugehört. Die Änderungen der Ramanfrequenzen dieser Klasse beim Übergang von W. zu Alkoholen u. von Alkoholen zu den Fettsäuren werden diskutiert. Das gleichzeitige Auftreten der beiden Linien 1650 u. 1750 cm<sup>-1</sup>, die der C=O-Bindung zugeschrieben werden, wird durch die Annahme zweier nicht gleichwertiger Carboxylgruppen erklärt. (Z. Physik 94. 536—43. 8/4. 1935. Waltair, Indien.) DADIEU.

Orazio Specchia und Giuseppe Scandurra, *Über die Interpretation der Ramanlinie 984 cm<sup>-1</sup> des Benzols*. Vf. untersucht das Ramanspektrum des Bzl. mit einem

Spektroskop von hohem Auflösungsvermögen, um die Feinstruktur der Linie  $992\text{ cm}^{-1}$  aufzuklären. Die Berechnung auf Grund der von GRASSMANN u. WEILER (C. 1934. I. 664) vertretenen Annahme, daß die Linie  $984\text{ cm}^{-1}$  der Linie  $992\text{ cm}^{-1}$  unter Ersatz von  $C^{12}$  durch  $C^{13}$  im schwingenden Benzolkern entspricht, führt zu Werten, die mit der Erfahrung befriedigend übereinstimmen. (Nuovo Cimento [N. S.] 12. 129—33. 1 Tafel. März 1935. Catania, Univ., Physikal. Inst.) R. K. MÜLLER.

**Lothar Birckenbach** und **Hans Kolb**, *Über Darstellung, Reaktionen und die Tautomerie von Cyanaten und der Cyansäure*. 29. Mitt. zur Kenntnis der Pseudohalogene. (28. vgl. C. 1934. II. 3476.) Es wurden folgende Doppelcyanate der Oxynitril- u. Ketoimidform („O- u. N-Cyanate“) hergestellt: Aus  $\text{Hg(II)-Salzen}$  u. K-Cyanat, die O-Quecksilbercyanatdoppelsalze wie  $\text{Hg(OCN)}_2$ ,  $\text{KCl}$ ;  $3\text{Hg(OCN)}_2 \cdot 2\text{KOCN}$ ;  $2\text{Hg(OCN)}_2 \cdot \text{KOCN}$ ,  $\text{KOOC} \cdot \text{CH}_3$ . Die entsprechenden N-Hg-Cyanate ließen sich über Ag-Cyanat bzw. N-Hg-Cyanat darstellen. Weiter wurden dargestellt  $2\text{AgNCO} \cdot \text{KOCN}$  u.  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{OCN}$ . Die Ramanunters. dieser Verb. (wss. Lsgg.) zeigte, daß die O-Cyanate 2 charakterist. Linien bei ca.  $850$  u.  $2200\text{ cm}^{-1}$  geben, während das Spektrum der N-Verb. 2 Frequenzen bei ca.  $1230$  u.  $1300\text{ cm}^{-1}$  aufweist. Laut Ramanbefund können die O-Cyanate durch Umkrystallisieren in kochendem W. in die entsprechenden N-Cyanate überführt werden. Der O- u. N-Cyanatnachweis konnte auch durch die Umsetzung mit Jod-Cyclohexen-Methylalkohol erbracht werden. Die genannten Ramanspektren der obgenannten Verb. werden angegeben. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 895—912. 8/5. 1935. Clausthal, Chem. Instit. d. Bergakademie.) DADIEU.

**Josef Goubeau**, *Ramaneffekt und das Konstitutionsproblem des Cyanatrestes*. 30. Mitt. zur Kenntnis der Pseudohalogene. (29. vgl. vorst. Ref.) Von den 4 in Betracht kommenden Molekülformen für das Cyanation (Isocyanation) kann auf Grund der PLAZEKESchen Auswahlregeln für den Ramaneffekt, der nach der LECHNERSchen Theorie berechneten Lage der Ramanlinien u. auf Grund des experimentellen Ramanbefundes an Cyanaten u. Isocyanaten die Entscheidung zugunsten der beiden linearen Formen I u. II getroffen werden. K-Cyanat hat die Cyanatform, Ag-Cyanat (ebenso



wie Hg-Cyanat, die freie Cyansäure u. deren Ester) haben die Isocyanatform. Dem Isocyanation (II) entsprechen die Linien  $1302$  ( $\omega_1$ ),  $616$  ( $\omega_2 = \text{ramaninakt.}$ ),  $2206$  ( $\omega_3$ ) u.  $1232$  ( $2\omega_2$ ). Das Spektrum zeigt eine weitgehende Analogie mit dem des  $\text{CO}_2$ , des  $\text{N}_3$ -Ions u. des  $\text{NO}_2$ . Außer den im vorst. Ref. angegebenen Spektren werden noch die Ramandaten für  $\text{KCNO}$ ,  $\text{PbCNO}$ ,  $\text{Hg}$ - u.  $\text{Ag-Cyanat}$ ,  $\text{Cyansäure}$ ,  $\text{Methylisocyanat}$ ,  $\text{Mercurirhodanid}$  u.  $\text{Acetaldoxim}$  aufgenommen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 912—19. 8/5. 1935. Clausthal, Chem. Instit. Bergakademie.) DADIEU.

**John W. Murray**, *Das Ramanspektrum von 1,3-Cyclohexadien*. Um die progressive Einführung der Doppelbindung in den Cyclohexanring, d. i. also den Übergang von Cyclohexan zum Bzl. zu studieren, wurde versucht, das Ramanspektrum des *1,3-Cyclohexadiens* aufzunehmen. Die Verb. wurde nach CROSSLEY (1904) dargestellt u. lieferte ein sehr linienreiches Spektrum. Vf. findet es bemerkenswert, daß trotz der großen Verschiedenheit im chem. Verh. gegenüber dem Bzl. doch sämtliche starken Bzl.-Linien im Spektrum vorkommen. (J. chem. Physics 3. 59—60. Jan. 1935. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) DADIEU.

**C. Sandonnini** und **V. N. Borghello**, *Elektrolytische Dehalogenierung einfacher organischer Substanzen*. II. (I. vgl. C. 1935. I. 3654.) Im Anschluß an die elektrolyt. Dehalogenierung der Halogenderiv. reiner KW-stoffe der  $\text{CH}_3$ -Reihe wird das Verh. der halogenierten Fettsäuren u. Aldehyde untersucht. Von den *Chloroessigsäuren* wird  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  am leichtesten kathod. reduziert, auch schon an Pt-Elektrode, während  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  nur an Cu- u. Pb-Elektroden u.  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  nur sehr langsam an Pb-Elektroden reduziert wird; die  $\text{COOH}$ -Gruppe wird in keinem Falle angegriffen. Im ganzen gelingt die Red. leichter als bei den KW-stoffhalogenderiv. — Bei der kathod. Red. von *Chloralhydrat* sind Pt-, Ni- u. Cu-Elektroden unwirksam, an Pb-Elektrode erfolgt Red. zu Di- u. Monochloraldehyd, teilweise auch zu  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ; Bldg. von Alkoholen ist nicht nachweisbar. — *Glykolchlorhydrin* bleibt bei der Elektrolyse unverändert. — Die bisherigen Ergebnisse werden vergleichend zusammengestellt. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 21. 30—35. 6/1. 1935. Padua, Univ., Lab. f. allg. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**E. W. R. Steacie** und **R. D. McDonald**, *Stickoxydul als Oxydationsmittel in der Gasphase*. Im Widerspruch zu den Verss. von DIXON u. HIGGINS wurde gefunden, daß N<sub>2</sub>O erst bei höheren Temp. als O<sub>2</sub> oxydierend wirkt. Und zwar wirkt es nur infolge des durch therm. Spaltung freierwerdenden O. Methanol: Rk.-Beginn bei 500—570°; Kinetik: Kettenrk. in Abhängigkeit vom freierwerdenden O. Äthylen: Rk.-Beginn 300—450°, daneben starke Polymerisation des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Acetaldehyd: Rk.-Beginn 450° (mit O<sub>2</sub> 60—120°!). Daneben starke therm. Zers. Kinetik der Rk. kompliziert. Phosphin: Rk. bei 600° noch langsam (mit O<sub>2</sub> lebhaft Rk. bei Zimmertemp.). Schwefelkohlenstoff: bei 600° keine Rk. (mit O<sub>2</sub> bei 140°). (Canad. J. Res. 12. 711—14. Mai 1935. Physical Chemistry Laboratories MC GILL Univ., Montreal, Quebec, Canada.) J. SCHMIDT.

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

**Hans Tropsch** und **W. J. Mattox**, *Absorption von Äthylen durch festes Cuprochlorid*. Verss. über die Absorption von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> durch Cu<sup>I</sup>-Salze sind bisher meist mit Lsgg. ausgeführt worden. Vf. haben gefunden, daß C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit CuCl unter 60 at Druck eine Verb. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + CuCl bildet, deren Dissoziationsdruck bei 0, 16,8, 30 u. 40° 2,14, 5,95, 11,7 u. 19,49 at beträgt. Die Vers. zers. sich bei 25° langsam, bei 100° rasch. Die Absorption verläuft bei 0° rascher als bei gewöhnlicher Temp., sie wird auch durch Zusatz von Infusorienerde oder Ggw. von etwas Wasserdampf beschleunigt. Eine wss. Suspension von CuCl nimmt bei 60 at kein C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> auf. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> wird durch CuCl bei 65—80 at u. 100—200° nicht polymerisiert. Propylen wird durch festes CuCl unter Druck nicht absorbiert. Aus Gemischen von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mit C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bzw. Propylen nimmt 1 Mol CuCl nur 0,012 bzw. 0,35 Mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> auf. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1102—03. 7/6. 1935. Riverside [Ill.], Universal Oil Products Co.) OSTERTAG.

**N. Koslow** und **P. Fedossejew**, *Über die Kondensation von Äthylen mit Acetylen*. Unters. der Kondensation von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> zu Butadien mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Aktivkohle, Aktivkohle, NiO, ZnCl<sub>2</sub>, NiO-Asbest, Ni auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator. Das Gasmisch wurde bei 200—600° über den Katalysator geleitet. Mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildete sich erst bei 600° ein fl. Kondensat, in welchem nur Bzl. nachgewiesen wurde. Am geeignetsten war Aktivkohle als Katalysator; jedoch war auch hier die Butadienausbeute unbefriedigend. Ni ist als Katalysator ebenso ungeeignet wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssin-tetischeski Kautschuk] 3. Nr. 5. 36—38. 1934.) SCHÖNFELD.

**Paul Charpentier**, *Über das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Butanon-(2) entstehende Chlorbuten, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Cl*. Bei der Einw. von PCl<sub>5</sub> auf Butanon-(2) hat BRUYLANTS (Ber. dtsh. chem. Ges. 8 [1875]. 412) ein Dichlorderiv. erhalten, das beim Erhitzen auf den Kp. oder beim Behandeln mit alkoh. KOH in Chlorbutylen übergeht (vgl. auch DUPONT, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 148 [1909]. 1522). Beim Arbeiten bei 0° erhielt Vf., wie BRUYLANTS u. DUPONT, nebeneinander das β,β-Dichlorbutan (Kp. ca. 102°) u. das Chlorbutylen (Kp. 60—65°), das in 2 Fraktionen zerlegt wurde, 1. Fraktion, Kp. 64—66°, 2. Fraktion, Kp. 58,5—59°. Die 1. Fraktion lieferte bei der Oxydation mit K-Permanganat in alkoh. Lsg. Essigsäure, die möglicherweise etwas Propionsäure enthielt. Demnach liegt in der 1. Fraktion die Verb. CH<sub>3</sub>·CH = CCl·CH<sub>3</sub> (d<sub>4</sub><sup>0</sup> = 0,939, d<sub>4</sub><sup>10</sup> = 0,918) vor. Die 2. Fraktion lieferte bei der Oxydation Propionsäure u. Essigsäure u. enthält daher ein Gemisch der Chlorbutene CH<sub>2</sub> = CCl·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> u. CH<sub>3</sub>·CCl = CH·CH<sub>3</sub>. Führt man mit BOURGUEL (Bull. Soc. chim. France [4] 35 [1924]. 1629) die Bldg. des Monochlorderiv. auf die Präexistenz von Enolformen der Ketone zurück, so müssen beim Butanon-(2) die Enolformen, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·C(OH) = CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>·CH = C(OH)·CH<sub>3</sub>, mit der Ketoform im Gleichgewicht stehen. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1407—11. 1934. Rhône-Poulenc, Société des Usines Chimiques.) CORTE.

**W. P. Krause** und **A. M. Kogan**, *Wirkung von Schwefelsäure auf symmetrisches Methyläthyläthylen*. Untersucht wurde die Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verschiedener Konz. auf Penten-2. Es entstehen 2 isomere Amylschwefelsäuren. Die Rk. verläuft dann vorwiegend in der Richtung der Bldg. von Pentanol-2 (Methylpropylcarbinol), während die Menge des gebildeten Pentanol-3 (Diäthylcarbinol) verhältnismäßig gering ist. Mit überschüssigem Amylen bildet sich auch Diamylschwefelsäure, deren Verseifung aber zu den gleichen Amylalkoholen führt. Reines Methyläthyläthylen wurde unter Schütteln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt bis zum Verschwinden der Amylschicht, unter Eiskühlung (Höchsttemp. 20°). Nach Abtrennen der oberen Schicht der Polymeren wurden die Amylschwefelsäuren mittels W. vorsichtig verseift (3 Voll. W.). Die verd. alkoh.

Schicht wurde zwischen 94—100° dest., der Rohalkohol mit  $K_2CO_3$  getrocknet u. fraktioniert. Er ergab 7,8% Kp. 35—94°, 3,9% Kp. 94—115°, 80,5% Kp. 115—120°, bestehend vorwiegend aus Pentanol-2. Maßgebend für die Alkoholausbeute ist die  $H_2SO_4$ -Konz. Verwendet wurde ein doppelter Überschuß an  $H_2SO_4$ . Mit 70%ig.  $H_2SO_4$  ist die Rk. sehr unvollständig, 80%ig.  $H_2SO_4$  polymerisiert bereits große Mengen des KW-stoffs; am günstigsten wirkt 75%ig.  $H_2SO_4$  (1,76). Allzu lange Rk.-Dauer führt zur gesteigerten Polymerisation; Optimum bei 2-std. Einw. Ggw. von *Piperlylen* im Rohprod. hat größere Bldg. von Polymerisations- u. Harzprodd. zur Folge; der KW-stoff scheint auch die Polymerisation des Amylens zu begünstigen; ganz geringe Piperlylenbeimengungen sind ohne Einfluß, sie wirken eher günstig auf die Alkoholausbeuten. Ä. ist ohne Einfluß auf die Rk. Ein für die Hydratation zu Alkoholen geeignetes techn. Amylen wurde erhalten durch Behandeln der Amylenfraktionen mit  $Cu_2Cl_2$  u. mit  $SO_2$ . Man gelangt, ausgehend von einer Fraktion mit 30—40% Piperlylen, nach Behandeln mit  $Cu_2Cl_2$  zu einem 85—95%ig. Amylen, u. nach weiterer Reinigung mit  $SO_2$  zu einem Prod., welches nicht über 1,5—2% Dien enthält. (Synthet. Kautschuk [russ.: Sinitetscheski Kautschuk] 3. Nr. 5. 29—36. 1934.) SCHÖNFELD.

**Georges Dupont und Raymond Dulou**, *Über die Gegenwart von aktivem sek.-Butylalkohol in gewissen Fuseln*. Auf dem französischen Markt befindlicher u. als rein angesehener Propylalkohol zeigte ein merkliches Drehungsvermögen. Die von Vff. untersuchte Probe hatte  $\alpha_D^{18} = -1,50$  auf 10 cm. Sie wurde mit Kolonne fraktioniert u. von der letzten Fraktion ( $\alpha_D = -4,36$ ) das RAMAN-Spektrum bestimmt. Danach bestand diese Fraktion aus 49 Vol.-% Propylalkohol u. 51 Vol.-% sek.-Butylalkohol. Für obige Probe berechnete sich daraus ein Geh. an akt. sek.-Butylalkohol von ca. 17,5 Vol.-%. Die Trennung der beiden Alkohole durch Rektifizierung oder andere physikal. Verff. ist sehr schwierig u. immer unvollständig. (C. R. hebdom. Seances Acad. Sci. 200. 1860—61. 27/5. 1935.) LINDENBAUM.

**D. B. Killian, G. F. Hennion und J. A. Nieuwland**, *Die Darstellung einiger  $\alpha$ -ungesättigter Äther aus 2,2-Dimethoxyalkanen*. 5. Mitt. über die Chemie der Alkylacetylene und ihrer Additionsverbindungen. (IV. vgl. C. 1934. II. 2672; III. vgl. C. 1934. II. 2064.) Vff. haben beobachtet, daß Ketale vom Typus  $R(CH_3)C(OCH_3)_2$  leicht gespalten werden, wenn man sie mit wenig p-Toluolsulfonsäure erhitzt, u. dabei in guter Ausbeute substituierte Vinylester  $RC(OCH_3) = CH_2$  ergeben. An die Doppelbindung wird  $CH_3OH$  wieder quantitativ addiert, wenn die Mischung von Äther u. Alkohol mit einer Spur Säure versetzt wird. Auch ein fremder Alkohol wird quantitativ aufgenommen, es bildet sich ein Gemisch dreier Ketale (Dimethylketal, Ketal des fremden Alkohols u. ein gemischtes Ketal); bei Überschuß an fremdem Alkohol entsteht nur dessen Ketal. Äthylidenacetale  $RCH(OR')_2$  konnten nicht auf diese Weise gespalten werden. Neu hergestellt wurden: *2-Methoxyhexen-1*,  $C_7H_{14}O$ , Ausbeute 92% d. Theorie, Kp.<sub>740</sub> 119—120°;  $D^{19}$  0,813;  $n_D^{19} = 1,4179$ ;  $MR'_D = 35,38$ . — *2-Athoxyhexen-1*,  $C_8H_{16}O$ , Kp.<sub>745</sub> 132—133°;  $D^{23}$  0,797;  $n_D^{23} = 1,4170$ ;  $MR'_D = 40,38$ . — *2-Propoxyhexen-1*,  $C_9H_{18}O$ , Ausbeute 82% d. Theorie, Kp.<sub>748</sub> 155—156°;  $D^{23}$  0,798;  $n_D^{23} = 1,4215$ ;  $MR'_D = 45,21$ . — *2-n-Butoxyhexen-1*,  $C_{10}H_{20}O$ , Kp.<sub>745</sub> 177—178°;  $D^{25}$  0,802;  $n_D^{25} = 1,4250$ ;  $MR'_D = 49,47$ . — *2-Isobutoxyhexen-1*, Kp.<sub>745</sub> 166—168°,  $D^{23}$  0,798;  $n_D^{23} = 1,4228$ ;  $MR'_D = 49,78$ . — Von bekannten Verbb.: *2-Methoxyhepten-1*, Kp.<sub>745</sub> 142—143°;  $D^{24}$  0,806;  $n_D^{24} = 1,4198$ ;  $MR'_D = 40,23$ . — *2-n-Propoxyhepten-1*, Kp.<sub>745</sub> 181—183°;  $D^{23}$  0,807;  $n_D^{24} = 1,4260$ ;  $MR'_D = 49,55$ . —  *$\alpha$ -Methoxystyrol*, Kp.<sub>745</sub> 191—193°;  $D^{23}$  0,994;  $n_D^{23} = 1,5395$ ;  $MR'_D = 41,62$ . (J. Amer. chem. Soc. 57. 544—45. März 1935. Univ. of Notre Dame, Indiana.) PANGRITZ.

**René Jacquemain**, *Über einige von Diacetonalkohol [2-Methylpentanol-(2)-on-(4)] abgeleitete tertiäre Diöle*. LEMAIRE (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 29 [1910]. 72) hat durch Einw. von  $CH_3MgBr$  auf Diacetonalkohol,  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , das zu erwartende 2,4-Dimethylpentandiol-(2,4),  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ , Kp.<sub>35</sub> 113°, erhalten, welches sich bei der Dest. sehr leicht zers. Die höheren Homologen konnten wegen dieser Unbeständigkeit nicht isoliert werden. Vf. hat den Diacetonalkohol mit einer Anzahl von  $RMgBr$ -Verbb. umgesetzt u. gefunden, daß die Kondensationen n. verlaufen. Jedoch sind zur Erzielung guter Ausbeuten die gleichen Vorsichtsmaßregeln erforderlich wie bei der Darst. der tertiären Alkohole aus Mesityloxyd (C. 1934. I. 2575), u. außerdem muß man alle Rektifizierungen in N-Atmosphäre vornehmen. Denn bei der Dest. bildet sich immer etwas Diäthyl-KW-stoff, welcher sich leicht zu sauren, das Diol zers. Harzen oxydiert. Die erhaltenen tertiären Glykole,  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot R$ , sind viscos, farblose, schwach riechende Fll. —  $C_8H_{18}O_2$  ( $R = C_2H_5$ ), Kp.<sub>5</sub> 98°.

D.<sub>20</sub><sup>2,4</sup> 0,9229, n<sub>D</sub><sup>20,2</sup> = 1,4437, M<sub>D</sub> = 42,00 (ber. 42,19). C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), Kp.<sub>5</sub> 107—108°, D.<sup>17,2</sup> 0,9138, n<sub>D</sub><sup>17,2</sup> = 1,4449, M<sub>D</sub> = 46,60 (ber. 46,81). C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), Kp.<sub>5</sub> 116—117°, D.<sup>21,5</sup> 0,9020, n<sub>D</sub><sup>21,5</sup> = 1,4451, M<sub>D</sub> = 51,34 (ber. 51,43). C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (R = n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), Kp.<sub>2</sub> 123—124°, D.<sup>26,6</sup> 0,8963, n<sub>D</sub><sup>26,6</sup> = 1,4450, M<sub>D</sub> = 55,83 (ber. 56,04). C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (R = iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), Kp.<sub>2</sub> 103—106°, D.<sup>28,2</sup> 0,9207, n<sub>D</sub><sup>28,2</sup> = 1,4526, M<sub>D</sub> = 46,93 (ber. 46,81). C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (R = iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), Kp.<sub>2</sub> 105—106,5°, D.<sup>19,2</sup> 0,9082, n<sub>D</sub><sup>19,2</sup> = 1,4472, M<sub>D</sub> = 51,19 (ber. 51,43). C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (R = iso-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), Kp.<sub>4</sub> 119—120°, D.<sup>22,2</sup> 0,8961, n<sub>D</sub><sup>22,2</sup> = 1,4456, M<sub>D</sub> = 55,90 (ber. 56,04). — Diese Glykole sind wahrscheinlich bei Raumtemp. überschmolzen, konnten aber nicht krystallin erhalten werden. Sie dehydratisieren sich sehr leicht zu Diäthylen-KW-stoffen u. liefern daher mit Phenylisocyanat nicht die Phenylcarbamate, sondern reichlich Diphenylharnstoff. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1315—17. 1934.) LINDENBAUM.

**Shigeru Tsunoo**, Darstellung von Amino-oxypropansulfonsäure und ihren Derivaten. Die von DARMSTÄDTER (1868) durch Anlagerung von NaHSO<sub>3</sub> an Epichlorhydrin erhaltene „[Chlormethyl]-isäthionsäure“ muß 1-Chlor-2-oxypropan-3-sulfonsäure (I), CH<sub>2</sub>Cl·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·SO<sub>3</sub>H, sein, denn durch Austausch des Cl gegen NH<sub>2</sub> entsteht eine Amino-oxypropansulfonsäure (II), welche die Biuretrk. zeigt u. daher nach TOMITA (C. 1931. II. 2996) die Gruppierung CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)·CH(OH) enthält. Das Cl in I läßt sich auch durch die Reste von primären u. sekundären Aminen ersetzen. Mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N liefert I das Betain III, u. analoge Betaine erhält man mit Pyridin, Chinolin u. Isochinolin. Einige weitere Verbb. werden im Versuchs- teil beschrieben.

**Versuche.** 1-Chlor-2-oxypropan-3-sulfonsäure (I). 10 g Epichlorhydrin, 11,3 g NaHSO<sub>3</sub> u. 22,5 ccm W. im Rohr im sd. W.-Bad 2 Stdn. erhitzt, auskrystallisiertes Na-Salz in 50%ig. A. gel., mit alkoh. Oxalsäurelsg. versetzt, vom Na-Oxalat filtriert, verdampft, mit Ä.-A. ausgezogen, Auszug verdampft, in W. gel. u. mit PbCO<sub>3</sub> gesätt. Nach Einengen des Filtrats das Pb-Salz, glasglänzende Nadeln, ll. in W. — 1-Amino-2-oxypropan-3-sulfonsäure (II), C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS. Pb-Salz in W. mit H<sub>2</sub>S zers., stark eingengt. Filtrat mit 35%ig. NH<sub>4</sub>OH im Rohr 5—10 Stdn. auf 100° erhitzt, verdampft, in W. gel., mit PbO gekocht, Filtrat mit H<sub>2</sub>S gefällt, im Vakuum eingengt; dann Eisschrank. F. 280° (Zers.), schwach lackmussauer, ll. in h. W., sonst meist unl. Gibt Biuret- u. Ninhydrinrk. — 1-[Methylamino]-2-oxypropan-3-sulfonsäure, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS. Ebenso mit CH<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub>; nicht mit PbO, sondern mit Barytllsg. gekocht, Baryt mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> genau ausgefällt, im Vakuum zu dickem Sirup eingengt, in A. gegossen, Nd. mit A. gewaschen. Aus wenig W. Krystallbüschel, F. 180°, sonst der vorigen ähnlich. — 1-[Dimethylamino]-2-oxypropan-3-sulfonsäure, C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NS. Analog mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH. Aus W. (Kohle) Prismen u. Nadelchen, F. 223°, lackmussauer, süßsauer schmeckend. Gibt Biuret-, aber keine Ninhydrinrk. — 1-[Trimethylamino]-2-oxypropan-3-sulfonsäurebetain (III), C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>NS. Analog mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N. Aus W. Tafeln u. Nadeln, F. 286 bis 287° (Zers.), süß schmeckend, ll. in W. mit neutraler Rk., l. in h. CH<sub>3</sub>OH, sonst unl. Ninhydrin- u. Biuretrk. negativ. — 1-Anilino-2-oxypropan-3-sulfonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NS. 7 g I mit 30 g Anilin im Rohr 5 Stdn. im sd. W.-Bad erhitzt, bis zur Krystallisation eingengt, goldgelbe Krystalle mit Ä. gewaschen, aus h. A. + Ä. umgefällt, mit absol. A. digeriert. Aus W. seidige Blättchen, F. 240°, stark sauer. Mit FeCl<sub>3</sub> tief grün. — 1-[Methylanilino]-2-oxypropan-3-sulfonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>NS. Analog; zum Sirup eingengt, dann Eisschrank. Aus Ä. + Ä., dann W. Nadelrosetten, F. 235 bis 238° (Zers.), lackmussauer, unl. außer in W. Mit FeCl<sub>3</sub> grün. — 1-Pyridino-2-oxypropan-3-sulfonsäurebetain, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS. I mit Pyridin 10 Stdn. auf W.-Bad erhitzt, Krystallbrei mit Ä. gewaschen. Aus W. Krystalle, F. 242° (Zers.), lackmusneutral, unl. in organ. Solvenzien. — 1-Chinolino-2-oxypropan-3-sulfonsäurebetain, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NS. I mit Chinolin 3 Stdn. auf 140—150° erhitzt, Sirup mit W. versetzt, Chinolin mit Ä. entfernt, eingengt; dann Eisschrank. Aus W. rötliche Krystallaggregate, bis 280° nicht geschm. — 1-Isochinolino-2-oxypropan-3-sulfonsäurebetain, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NS. Analog. Aus W. grünliche Krystallaggregate, F. 270° (Zers.), lackmusneutral, unl. außer in W.

1-[Benzoylamino]-2-oxypropan-3-sulfonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>NS. II in wss. Barytllsg. unter Eiskühlung mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl umgesetzt, Ba mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt, im Vakuum eingengt, mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erwärmt, Filtrat mit H<sub>2</sub>S gefällt, im Vakuum zum Sirup eingedampft u. A. zugesetzt. Aus W. schneeweiße Prismen u. Blättchen, F. 255° (Zers.), lackmussauer, unl. außer in W. Durch sd. 48%ig. HBr wird das Benzoyl abgespalten.

*Ba-Salz*,  $(C_{10}H_{12}O_5NS)_2Ba$ , aus W. Nadelrosetten oder Blättchen, swl. in k. W. — 1-[Phenylureido]-2-oxypropan-3-sulfonsaures Barium,  $(C_{10}H_{13}O_5N_2S)_2Ba$ . II in n. NaOH gel., unter Kühlung Phenylisocyanat eingetropft u. geschüttelt, Filtrat mit  $HNO_3$  genau neutralisiert, h. konz.  $BaCl_2$ -Lsg. zugesetzt; dann Eisschrank. Aus W. Krystalldrusen. Freie Säure sirupös. — 1- $\beta$ -Naphthalinsulfonylamino]-2-oxypropan-3-sulfonsaures Natrium,  $C_{13}H_{14}O_6NS_2Na$ . II in W. gel., mit n. NaOH u. äth. Lsg. von  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid mehrere Stdn. geschüttelt; dann Eisschrank; Nd. mit Ä. gewaschen. Aus W. Blättchen, F. 265° (Zers.), swl. in k. W., unl. in A. Wird durch sd. verd. HCl nicht angegriffen. Liefert durch Lösen in h.  $Ba(NO_3)_2$ -Lsg. das *Ba-Salz*,  $(C_{13}H_{14}O_6NS_2)_2Ba$ , aus W. Blättchen, swl. in W. — Verb.  $C_{27}H_{47}O_8NS$ . II in n. NaOH gel., frisch dargestelltes, noch feuchtes Cholsäureazid eingetragen, dabei mit n. NaOH stets alkal. gehalten, 3 Min. auf 30–40° erwärmt, stark gekühlt, mit n. HCl gefällt, kleisterige M. im Vakuum über  $H_2SO_4$  eingedunstet, zerrieben, mit absol. A. ausgezogen, mit Ä. gefällt, dies wiederholt. Aus W. krystallin, bei 145° sinternd, F. 185°, Zers. 210°,  $[\alpha]_D^{15} = +27,29^\circ$  in verd. A., meist unl. Gibt mit wenig W. Gallerte, mit mehr W. opalisierende, lackmussaure Lsg. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1334–41. 10/7. 1935. Nagasaki, Medizin. Fakultät.)

LINDENBAUM.

**Kyle Ward jr.**, Die chlorierten Äthylamine — ein neuer Typ von blasenziehenden Verbindungen. Die teilweise schon bekannten  $\beta$ -Chlorideriv. des Mono-, Di- u. Triäthylamins lassen sich leicht durch Einw. von  $SOCl_2$  auf die entsprechenden Oxyverbb. herstellen. Das Trideriv. wirkt als freie Base oder HCl-Salz stark blasenziehend ähnlich wie Senfgas; das Mono- u. das Dideriv. sind unwirksam. —  $\beta, \beta', \beta''$ -Trichlortriäthylamin, aus Triäthanolamin oder dessen HCl-Salz mit  $SOCl_2$  in Chlf. oder Bzl. oder mit  $PCl_5$  in Bzl. Gelbliches, unangenehm riechendes Öl.  $C_6H_{12}NCl_3$  + HCl, Krystalle aus Aceton, F. 130–131°. Pikrat,  $C_6H_{12}NCl_3$  +  $C_6H_3O_7N_3$ , F. 136,5–137° aus Aceton. —  $\beta, \beta'$ -Dichlordiäthylamin, aus Diäthanolaminhydrochlorid u.  $SOCl_2$ ,  $C_4H_9N_2Cl_2$  + HCl, F. 216° aus Aceton. Pikrat,  $C_4H_9N_2Cl_2$  +  $C_6H_3O_7N_3$ , F. 112–113°. —  $\beta$ -Chloräthylamin, aus Äthanolaminhydrochlorid u.  $SOCl_2$ . Unangenehm riechendes Öl.  $C_2H_5NCl$  + HCl, F. 144° aus A. + Ä. Pikrat,  $C_2H_5NCl$  +  $C_6H_3O_7N_3$  +  $\frac{1}{2} H_2O$ , F. 107–110°, wasserfrei bei 143°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 914–16. 8/5. 1935. Wilmington [Delaware], Hercules Powder Co.)

OSTERTAG.

**Robert Burns, D. Trevor Jones und Patrick D. Ritchie**, Untersuchungen über Pyrolyse. II. Die Pyrolyse von Derivaten der  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäure und verwandten Verbindungen. (I. vgl. C. 1935. II. 679.)  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäuremethylester zerfällt bei 490° in 90%/ig. Ausbeute in Essigsäure u.  $\alpha$ -Methylacrylsäuremethylester. — Aliph. Äther zerfallen meist in Aldehyde u. Paraffine, in komplizierteren Fällen auch in Carbinole u. Olefine. Es schien deshalb möglich,  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäure- $\beta$ -methoxyäthylester oder das entsprechende Phenoxyäthylderiv. zunächst in  $\alpha$ -Methylacrylsäure- $\beta$ -methoxy- oder - $\beta$ -phenoxyäthylester u. weiterhin in  $\alpha$ -Methylacrylsäurevinylester überzuführen. Indessen läßt sich nur die erste Rk.-Stufe verwirklichen. —  $\alpha$ -Acetoxyisobutyronitril zerfällt bei 420° in 2 Richtungen, u. zwar einerseits in Essigsäure u.  $\alpha$ -Methylacrylsäurenitril, andererseits (mit höherer Temp. zunehmend) in Aceton, HCN u. Keten (?). — Durch Acetylierung von Acetoncyanhydrin mit Acetanhydrid u. etwas  $HClO_4$  erhält man ungefähr äquivalente Mengen  $\alpha$ -Acetoxyisobutyronitril u. N-Acetyl- $\alpha$ -acetoxyisobutyramid. Letzteres zerfällt bei 515–530° in  $\alpha$ -Methylacrylsäurenitril u. 2 Mol. Essigsäure. —  $\alpha$ -Methylacrylsäuremethylester entsteht auch aus dem Benzoat, in geringer Menge auch aus dem Chlorid des  $\alpha$ -Oxyisobuttersäuremethylesters. — Acetoncyanhydrin zerfällt bei 400–600° vollständig in Aceton u. HCN; Spaltung in W. u.  $\alpha$ -Methylacrylsäurenitril wurde bei 510° nicht beobachtet.  $\alpha$ -Oxyisobuttersäuremethylester zerfällt bei 470–480° einerseits in Methylacrylsäuremethylester u. W., andererseits in Aceton u. Methylformiat (?); 63% des Esters bleiben unverändert. Das gebildete Methylformiat scheint weiterhin in gasförmige Prodd. zu zerfallen. Pyrolyse in Methanol u. ein Lactid wurde nicht beobachtet.

Versuche.  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäuremethylester,  $C_7H_{12}O_4$ , aus  $\alpha$ -Oxyisobuttersäuremethylester mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid +  $H_2SO_4$ . Kp.<sub>18</sub> 76–78°, Kp.<sub>750</sub> 169–171°,  $n_D^{20} = 1,413$ ,  $D_4^{20}$  1,058. Gibt bei 480–500° Essigsäure u.  $\alpha$ -Methylacrylsäuremethylester,  $C_5H_8O_2$ , der durch Benzoylperoxyd bei 60° zu einem farblosen Harz polymerisiert wird. —  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäure- $\beta$ -methoxyäthylester,  $C_9H_{16}O_5$ , durch Kochen von Acetoncyanhydrin mit Glykolmonethyläther („Methylcellosolve“) u. konz.  $H_2SO_4$  u. Behandeln des Rk.-Prod. mit Acetanhydrid. Kp.<sub>12</sub> 105°,  $n_D^{24} = 1,4210$ . Gibt bei 450°  $\alpha$ -Methylacrylsäure- $\beta$ -methoxyäthylester,  $C_7H_{12}O_3$ , Kp.<sub>20</sub> 88–89°,  $n_D^{24} =$

1,4283, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9933. —  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure- $\beta$ -phenoxyäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, durch Kochen von  $\beta$ -Phenoxyäthylalkohol u. Acetoncyanhydrin mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Kp.<sub>5</sub> 156—157°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,5040, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,1142. Daraus durch Acetylierung  $\alpha$ -Acetoxyisobuttersäure- $\beta$ -phenoxyäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>4</sub> 166°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4910, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,1216.  $\alpha$ -Methylacrylsäure- $\beta$ -phenoxyäthylester, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus dem vorigen bei 500°. Kp.<sub>7</sub> 138°, Kp.<sub>760</sub> 268°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5160, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,0858. Polymerisiert sich bei längerem Erhitzen auf ca. 265° zu einem amorphen Prod. —  $\alpha$ -Acetoxyisobutyronitril, aus Acetoncyanhydrin u. Acetanhydrid in Ggw. von Acetylchlorid oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ausbeute 81—86%. In Ggw. von HClO<sub>4</sub> als Katalysator entsteht daneben N-Acetyl- $\alpha$ -acetoxyisobutyramid, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, Prismen u. Nadeln aus Lg., F. 81—82°, Kp.<sub>13</sub> 120—130°.  $\alpha$ -Methylacrylsäure-nitril, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N, aus  $\alpha$ -Acetoxyisobutyronitril bei 425—435° (neben Aceton u. HCN) oder aus N-Acetyl- $\alpha$ -acetoxyisobutyramid bei 515—530° (neben Essigsäure). Kp. 90 bis 90,5°, riecht unangenehm. Polymerisiert sich bei längerem Aufbewahren oder beim Erhitzen mit Benzoylperoxyd auf 100°. —  $\alpha$ -Benzoyloxyisobuttersäuremethylester, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus  $\alpha$ -Oxyisobuttersäuremethylester, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>·COCl u. Pyridin bei 100°. Kp.<sub>4</sub> 124°, Kp.<sub>19</sub> 156°, Kp.<sub>760</sub> 205—210°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4992, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 1,120. Gibt bei 410—420° Benzoesäure u.  $\alpha$ -Methylacrylsäuremethylester. —  $\alpha$ -Chlorisobuttersäuremethylester, neben anderen Verb. bei der Einw. von COCl<sub>2</sub> auf  $\alpha$ -Oxyisobuttersäuremethylester. Kp.<sub>760</sub> 133—135°. Gibt bei 500—510° HCl u. geringe Mengen  $\alpha$ -Methylacrylsäuremethylester. (J. chem. Soc. London 1935. 714—17. Mai. Stevenston [Ayrshire], I. C. I. Research Dept.) OSTERTAG.

**Annie Phyllis Ponsford** und **Ida Smedley-Maclean**, *Oxydation zweibasischer Fettsäuren und von Lävulinsäure mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart eines Cuprisalzes*. (Vgl. SMEDLEY-MAC LEAN u. PEARCE, C. 1934. II. 1440.) Die zweibas. Fettsäuren werden bei 60° durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ggw. eines Cu<sup>++</sup>-Salzes leichter angegriffen als die einbas. Fettsäuren. Nach 1-std. Einw. wurde z. B. *Glutar-* u. *Adipinsäure* gänzlich zers., von *Suberinsäure* blieben nur 10% unverändert zurück. Bei der Oxydation von *Palmitinsäure* fand man keine Anzeichen für Ketoxydation; die Hauptprodd. waren Oxsäuren, im übrigen fand weitgehende Desaturation statt. Bei den zweibas. Säuren fand Ketoxydation statt: so bildete *Adipinsäure* *Lävulinsäure*, aus *Suberinsäure* wurden kleine Mengen *Acetonylaceton* erhalten; aus *Glutarsäure* *Aceton*. Bei *Suberinsäure* hat auch Hydroxylierung stattgefunden, es entstand die  $\alpha$ -Oxyverb. u. ein Lacton. Aus sämtlichen Dicarbonsäuren bildete sich bei der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Cu-Einw. *Bernsteinsäure*, welche teilweise weiter zu CO<sub>2</sub> u. flüchtigen Säuren oxydiert wird. Der Anteil der durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxydierten Dicarbonsäuren wurde durch die Ggw. von Cu<sup>++</sup>-Salz erheblich gesteigert, ebenso die Menge der gebildeten CO<sub>2</sub> u. niederen Säuren, namentlich bei *Glutarsäure*. Mit überschüssigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. in Ggw. von Cu wurde *Adipinsäure* restlos oxydiert, 10—13% des C wurden zu *Bernstein-* u. *Lävulinsäure* abgebaut im Verhältnis 9:1. Unter den Oxydationsprodd. der *Lävulinsäure* selbst fanden sich kleine Mengen *Bernsteinsäure* u. *Aceton*; jedoch ergab *Lävulinsäure* viel weniger *Bernsteinsäure* als *Adipinsäure*. Weniger vollständig verlief die Oxydation von *Suberin-* u. *Azelainsäure* mit überschüssigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 60° (Cu). 20 bis 40% der *Suberinsäure* verwandelten sich in CO<sub>2</sub>; außerdem wurde *Acetaldehyd* u. *Acetonylaceton* nachgewiesen; es hat demnach  $\beta,\beta$ -Oxydation stattgefunden. Die Oxydation der *Suberinsäure* dürfte zur Bldg. von  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Oxysuberinsäure geführt haben. (Biochemical J. 28. 892—97. 1934. London, Lister Inst.) SCHÖNFELD.

**P. Karrer** und **V. Itchner**, *Konfiguration des Norleucins*. Zur Frage der Konfiguration des Glykosamins. Die Konfiguration des *Norleucins* wurde ganz analog derjenigen des *Norvalins* (C. 1931. I. 444) ermittelt. *d*(+)-*Crotylglykokoll*, CH<sub>3</sub>·CH:CH·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·CO<sub>2</sub>H, wurde einerseits zum *d*(-)-*Norleucin*, CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·CO<sub>2</sub>H, reduziert, andererseits nach Benzoylierung oxydativ zur *d*-*Benzoylasparaginsäure*, CO<sub>2</sub>H·CH<sub>2</sub>·CH(NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO<sub>2</sub>H, abgebaut. Natürliches *l*(+)-*Norleucin* u. natürliche *l*(-)-*Asparaginsäure* stimmen somit in ihrer Konfiguration überein. — Zur Spaltung des *d,l*-*Crotylglykokolls* haben Vff. das biochem. Verf. angewendet, da kristallisierte Alkaloidsalze nicht erhalten werden konnten. — NEUBERG (Ber. dtsh. chem. Ges. 35 [1902]. 4014) will Glykosaminsäure zu (+)-*Norleucin* reduziert haben. Danach müßte Glykosamin die Konfiguration der *d*-Mannose besitzen u. nicht die der *d*-Glykose, wie BERGMANN u. Mitarbeiter (C. 1935. I. 254 unten) festgestellt haben wollen.

Versuche. *Crotylphthalimidomalonester*. Staubtrockenen Na-Phthalimidomalonester mit *Crotylbromid* (75% Überschuß; Darst. verbessert) unter Rückfluß 30 bis 48 Stdn. auf 120—140° erhitzt, *Crotylbromid* durch Dampfdest. zurückgewonnen,

wss. Fl. vom Öl abgossen, Dampfdest. wiederholt, mit k. W. erstarrtes Prod. in A. gel. u. dest. Kp.<sub>10</sub> 229—237°, aus wenig A. Krystalle, F. 48°. — *Crotyl-N-[o-carboxybenzoyl]-aminomalonsäure*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N = CH<sub>3</sub>·CH : CH·CH<sub>2</sub>·C(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>·NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO<sub>2</sub>H. Vorigen auf W.-Bad in wenig A. gel., 1,3 Moll. 5-n. NaOH zugesetzt (kompakte Krystalle des Na-Salzes), nach Zusatz von wenig W. noch 1/2 Stde. erwärmt, mit mehr W. bis zur Lsg. verd., A. u. Teil des W. abdest., Krystallbrei in W. gel. u. viel konz. HCl zugefügt. Voluminöser Nd. — *d,l-Crotylhippursäure*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N = CH<sub>3</sub>·CH : CH·CH<sub>2</sub>·CH(NH·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO<sub>2</sub>H. Vorst. Säure nicht isoliert, sondern durch Erwärmen wieder gel. (Nd. von Phthalsäure), im Vakuum stark eingeengt, konz. HCl zugefügt, bei 0° stehen gelassen, Phthalsäure u. NaCl abgesaugt, mit HCl gewaschen, Filtrat eingeengt, Rest der Phthalsäure mit Ä. entfernt, zum Sirup eingedampft. Krystallbrei von Crotylglykokollhydrochlorid in W. gel., neutralisiert, mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl u. NaOH umgesetzt, nach längerem Stehen Filtrat mit HCl stark angesäuert u. ausgeäthert, Benzoesäure im Soxhlet mit PAe. entfernt. Aus Bzl. wenig A., dann Bzl. Schuppen, aus W. Nadelchen, F. 157°. — *d,l-Crotylglykokoll*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Wie vorst. erhaltene Lsg. des Hydrochlorids mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert, mit CuCO<sub>3</sub> gekocht, Nd. in verd. Essigsäure mit H<sub>2</sub>S zerlegt, Filtrat (Kohle) eingeengt. Weiße Schuppen, F. 260—270° (Zers.). — *d(+)-Crotylglykokoll*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. 120 g Glykose in 1300 ccm W. gel., 3 g des vorigen, 60 g Hefe u. einige Tropfen E<sub>g</sub>. zugefügt, bei 16—22° gären gelassen, nach beendeter CO<sub>2</sub>-Entw. Filtrat im Vakuum auf 100 ccm eingeengt, mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert, mit CuCO<sub>3</sub> gekocht, Nd. in stark verd. Essigsäure mit H<sub>2</sub>S zerlegt, Filtrat stark eingeengt (Kohle) u. wenig A. zugesetzt. Aus W. oder verd. Ä. Schuppen, Zers. 260 bis 270°, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +20° bis +52,5° in W.; letzterer Wert dürfte der opt. reinen Säure entsprechen. — *d(-)-Norleucin*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Voriges (Präparat von [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +20°) in W. mit Pt bei 35—45° hydriert, Filtrat (Kohle) bis zur Krystallisation eingedampft. Zers. 270—280°, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -8,7° in 20%<sub>0</sub>ig. HCl; die opt. reine Verb. zeigt [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -23,1°. — *d(-)-Crotylhippursäure*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Vorvoriges von [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +52,5° mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·COCl u. Soda umgesetzt, nach längerem Stehen Filtrat mit HCl angesäuert u. ausgeäthert, Prod. im Soxhlet mit PAe. extrahiert. Aus W., dann Bzl., F. 122°, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -66,0° in Bzl., in diesem bedeutend leichter l. als die d,l-Verb. — *d,l-Benzoylasparaginsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N. 1 g d,l-Crotylhippursäure in W. als K-Salz gel., Lsg. von 2 g KMnO<sub>4</sub> u. 1,4 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 250 ccm W. allmählich eingerührt, Filtrat mit KOH neutralisiert, im Vakuum auf 30 ccm eingeengt, mit 30 ccm A. versetzt, filtriert u. eingeengt. Aus W. Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O, F. 119°, im Vakuum bei 110° wasserfrei, F. 174°. — *d(-)-Benzoylasparaginsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N. Ebenso aus d(-)-Crotylhippursäure. F. 180°, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -36,4° in verd. NaOH. (Helv. chim. Acta 18. 782—90. 1/7. 1935. Zürich, Univ.)

LINDENBAUM.

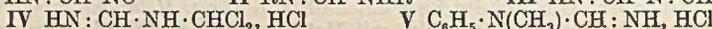
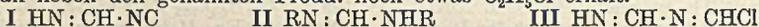
**Shigeru Tsunoo**, *Synthese des optisch-aktiven Ioserins*. Vf. hat β-Chlormilchsäure mit Bruцин gespalten u. in der rechtsdrehenden Säure das Cl gegen NH<sub>2</sub> ausgetauscht. Es entstand das gleiche *linksdrehende Ioserin*, welches FREUDENBERG (Ber. dtsh. chem. Ges. 47 [1914]. 2027) als Ausgangsmaterial für die rechtsdrehende β-Brommilchsäure gebraucht hat. Ob hier gar keine oder eine doppelte WALDENSCHE Umkehrung stattfindet, konnte wegen Materialmangels nicht untersucht werden.

**Versuche**. *d-β-Chlormilchsäure*, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl. Wss. Lsg. der d,l-Säure mit Bruцин 1 Stde. auf 60—70° erwärmt, bei Raumtemp. auskrystallisiertes d-Salz mit A. u. Ä. gewaschen u. 4-mal aus W. umgel. (F. 130—138°), in w. W. mit n. NaOH zerlegt, Bruцин bei 0° abgesaugt, Filtrat mit n. HCl angesäuert, im Vakuum eingeengt u. im App. mit Ä. extrahiert, Rohprod. nochmals in W. gel. u. ausgeäthert. F. 91,5°, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +2,60°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +3,45° in W. — *l-Ioserin*, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N. Vorige in 8 Teilen 30%<sub>0</sub>ig. NH<sub>4</sub>OH in dicht verschlossener Flasche unter häufigem Schütteln 21 Tage stehen gelassen, verdampft, NH<sub>4</sub>Cl mit sd. A. entfernt, Rückstand wiederholt aus W. (Kohle) + A. umgefällt, Krystalle im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Vakuum getrocknet. [α]<sub>D</sub><sup>10</sup> = -29,44° in W. — *d,l-Milchsäure*. Aus d,l-Chlormilchsäure in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Na-Amalgam (vgl. FREUDENBERG, l. c.). *Zn-Salz*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>Zn + 3 H<sub>2</sub>O. — *d-Milchsäure*. Ebenso aus d-Chlormilchsäure. *Zn-Salz*, [α]<sub>D</sub><sup>29,5</sup> = -8,41° in W., während FREUDENBERG [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -7,33° angibt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1341—43. 10/7. 1935. Nagasaki, Medizin. Fakultät.)

LINDENBAUM.

**Leonard E. Hinkel, Ernest E. Ayling und John H. Beynon**, *Untersuchungen über Cyanwasserstoff*. V. *Reaktionen des Iminoformylcarbylamins*. (IV. vgl. C. 1933. I. 935.) Iminoformylcarbylammin (I), dessen Konst. von HINKEL u. DUNN (C. 1930. II. 2517) ermittelt wurde, gibt nach NEF (Liebigs Ann. Chem. 287 [1895]. 337) mit W.

bei 100° NH<sub>4</sub>-Formiat; diese Hydrolyse erfolgt schon in k. W. I löst sich unverändert in absol. A.; AgNO<sub>3</sub> fällt daraus eine Verb. 2 AgNO<sub>3</sub> + 5 HCN, die durch k. W. langsam hydrolysiert wird u. beim Erhitzen explodiert. Eine ähnliche Verb. HgCl<sub>2</sub> + 3 HCN bzw. 2 HgCl<sub>2</sub> + 3 (HCN)<sub>2</sub> erhält man mit HgCl<sub>2</sub> in Ä. Mit AlCl<sub>3</sub> erhält man AlCl<sub>3</sub> + (HCN)<sub>2</sub>, ident. mit der von HINKELE u. DUNN (C. 1932. I. 2001) aus HCN u. AlCl<sub>3</sub> erhaltenen Verb. I läßt sich aus dieser Verb. nicht regenerieren. Die AlCl<sub>3</sub>-Verb. nimmt bei 80° HCl auf u. geht in die AlCl<sub>3</sub>-Verb. des Chlormethylenformamidins (III) über. Dichlormethylformamidinhydrochlorid (IV) liefert ebenfalls eine AlCl<sub>3</sub>-Verb., die beim Erhitzen in die AlCl<sub>3</sub>-Verb. von III übergeht. Die Zers. erfolgt auch in Toluollsg. bei 100° unter Bldg. von p-Toluylaldehyd (aus III u. Toluol) u. Dimethylbenzhydrylformamidinhydrochlorid (aus IV u. Toluol). III u. IV liefern mit prim. arom. Aminen N,N'-Diarylformamide (II); die erste Rk.-Stufe besteht wahrscheinlich in der Abspaltung von HCl durch das Amin unter Bldg. von I, das sich dann mit dem Amin zu II umsetzt. Tatsächlich erhält man die Verbb. II auch aus I u. arom. Aminen. Dimethylanilin reagiert mit III u. IV, aber nicht mit I; die Bldg. von Krystallviolettleukobase beginnt also nicht wie die Rk. mit prim. Aminen mit einer vollständigen Abspaltung von HCl, sondern es wird nur das an die NC-Gruppe gebundene Cl-Atom mit dem p-H-Atom des Dimethylanilins abgespalten. Methylanilin reagiert nicht mit I, setzt sich aber mit III u. IV zu V um; auch hier ist die Ggw. eines Cl-Atoms notwendig. V gibt bei der Hydrolyse erst Formylmethylanilin, dann Methylanilin. — Beim Einleiten von HCl in eine alkoh. Lsg. von I erhält man Formamidinhydrochlorid u. Orthoameisensäureäthylester; wahrscheinlich entsteht zuerst III, das mit A. dieselben Prodd. liefert; III tritt wahrscheinlich auch bei der Einw. von IV auf A. als Zwischenprod. auf, bei der man neben den genannten Prodd. noch etwas C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl erhält.

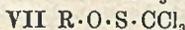
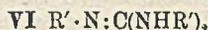
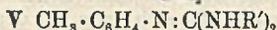
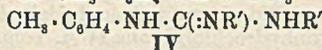
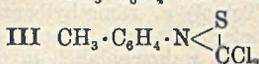
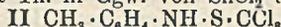
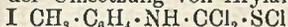


Versuche. *Iminoformylcarbylamin* (I). Die Darst. aus IV u. Chinolin (C. 1930. II. 2517) wird verbessert. Bei der Darst. kleiner Mengen kann man statt Chinolin Naccinamat verwenden. Prismat. Krystalle, F. 85°. Gibt mit k. W. NH<sub>4</sub>-Formiat, F. 114°, mit AgNO<sub>3</sub> in W. bei 0° einen krystallin. Nd. verschiedener Zus., in absol. A. Verb. 2 AgNO<sub>3</sub> + 5 HCN (krystallin., in trockenem Zustand im Licht beständig). HgCl<sub>2</sub> in Ä. liefert die Verb. 2 HgCl<sub>2</sub> + 3 (HCN)<sub>2</sub> (Krystalle), die beim Behandeln mit HCl-Gas in Ä. in die sehr zerfließliche Verb. 2 HgCl<sub>2</sub> + 3 (2 HCN + HCl) übergeht. Verb. AlCl<sub>3</sub>, 2 HCN, aus 1 Mol AlCl<sub>3</sub> u. 1,25 Mol I bei 85° oder aus AlCl<sub>3</sub> u. HCN. F. 125°. Spaltet bei 100° allmählich HCN ab. — *Chlormethylenformamidin* (III), aus IV u. 3 Atomen Al-Pulver bei 100° im Vakuum. Verb. AlCl<sub>3</sub>, 2 HCN, HCl, aus III u. AlCl<sub>3</sub> oder aus der Verb. AlCl<sub>3</sub>, 2 HCN (s. o.) u. HCl-Gas bei 80°. F. 80°. Gibt mit Toluol u. AlCl<sub>3</sub> bei 100° p-Toluylaldehyd (*Phenylhydrazon*, gelb, F. 114°). — Verb. AlCl<sub>3</sub>, 2 HCN, 3 HCl, aus IV u. AlCl<sub>3</sub>. Krystalle, F. 62°. Gibt mit Toluol erst bei 70°, dann bei 100° p-Toluylaldehyd u. (bei nachfolgender Dampfdest. mit HCl) *Tolhydrilamin* (F. 92°, *Acetylverb.*, F. 157°); bei der Einw. von Toluol + AlCl<sub>3</sub> bei 50—55° erhält man nur das Amin. — *Diarylformamide* (II) wurden aus I u. Anilin, p-Toluidin, p-Bromanilin, p-Chloranilin, p-Anisidin, α- u. β-Naphthylamin in sd. Bzl. dargestellt; sie sind ident. mit den Verbb. von DAINS (Ber. dtsh. chem. Ges. 35 [1902]. 2496). o- u. p-Nitroanilin, m-Nitro-p-toluidin u. p-Aminophenol reagieren nicht mit I. — *Phenylmethylformamidinhydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl (V), aus III u. Methylanilin bei 100°. Nadeln, F. 192°. Gibt mit sd. verd. NaOH Methylanilin, mit sd. W. *N-Methylformanilid* (F. 8—10°, Kp. 244—245°), das auch bei der Einw. von Methylanilin auf IV bei 100° u. nachfolgendem Erwärmen mit verd. HCl erhalten wird. — *Orthoameisensäureäthylester* (Kp. 144—145°) u. *Formamidinhydrochlorid* (Nadeln, F. 81°), entstehen bei der Einw. von absol. A. auf III oder IV. (J. chem. Soc. London 1935. 674—79. Mai. Swansea, Univ. College.)

OSTERTAG.

Joseph M. Connolly und G. Malcolm Dyson, *Die Konstitution und die Reaktionen des Thiocarbonyltetrachlorids*. II. *Reaktion mit primären Arylaminen, Phenolen und reduzierenden Mitteln*. (I. vgl. C. 1934. II. 2521.) Hydrolyse der aus p-Toluidin u. Th. [= Thiocarbonyltetrachlorid] entstehenden Verb. liefert p-Tolylcarbylamin u. p-Tolylsenfö. Diese Rk. verläuft wahrscheinlich über die cycl. Verb. III, da das früher als I aufgefaßte Prod. aus p-Toluidin u. Th. als II erkannt worden ist. II reagiert mit 4 Mol. Arylamin R'·NH<sub>2</sub> in indifferenten Lösungsm. ausschließlich unter Bldg. von Triarylguanidinen VI; eine Verb. I müßte ein p-Tolyldiarylguanidin IV oder V liefern. — Die Einw. von Th. auf Phenole verläuft analog der Einw. auf Amine unter Bldg. von S-Aryl-

oxytrichlormethylthiolen VII. Diese sind ziemlich unbeständig u. werden durch sd. W., leichter durch sd. 20%/ig. Alkalilaugen, zu den entsprechenden Phenolen verseift. Mit HCl in Ä. liefern sie Th. u. das Phenol zurück; Red. mit Zn-Staub gibt Methylmercaptan, Arylamine liefern Triarylguanidindihydrochloride. — Konz. wss. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwandelt Th. in CS<sub>2</sub> u. etwas CSCL<sub>2</sub>. CSCl<sub>2</sub> läßt sich sehr leicht aus Th. durch Red. mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl in Tetrachloräthan darstellen (vgl. GUGLIAMELLI u. Mitarbeiter, C. 1928. II. 986). — Eine neue Methode zur Darst. von Arylsenfölen ohne Isolierung von CSCl<sub>2</sub> besteht in der Umsetzung von Arylaminen mit Th. in Ggw. von SnCl<sub>2</sub> u. HCl.



Versuche. *Triphenylguanidin*, aus S-Anilino-trichlormethylthiol oder S-Phenoxyl-trichlormethylthiol u. Anilin in sd. Lg. Nadeln aus A., F. 143°. *Pikrat*, tiefgelbe Nadeln, F. 179°. *Tri-p-tolyguanidin*, aus II u. p-Toluidin in Lg. oder A. oder aus S-Anilino-trichlormethylthiol u. p-Toluidin in Lg. Nadeln aus A., F. 122°. — *Phenyldi-p-tolyguanidin*, durch Chlorierung von Phenylsenfölen in Chlf. u. Kochen des entstandenen *Isocyanphenyldichlorids* (Kp. 209°) mit p-Toluidin in Bzl. Nadeln aus A., F. 100°. *Asymm. Phenyldi-p-tolyguanidin* (VIII), durch Behandeln von Di-p-tolythioharnstoff mit HgO in Bzl. bei 40° u. Kochen des entstandenen Di-p-toly-carbodiimids mit Anilin in Bzl. Nadeln aus A., F. 89°. — *S-Phenoxyl-trichlormethylthiol*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCl<sub>2</sub>S (VII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), aus Th. u. Phenol in verd. NaOH. Gelbliches Öl, Kp.<sub>760</sub> 196° (Zers.), im Hochvakuum destillierbar. Gibt bei der Red. mit Zn-Staub u. Eg. *Methylmercaptan* (Farbrk. mit Nitroprussid-Na u. mit Isatin, Nd. mit HgCl<sub>2</sub> in A.). *S-p-Tolyloxytrichlormethylthiol*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCl<sub>2</sub>S, Kp.<sub>755</sub> 183° (Zers.). *S-2-Chlorphenoxyl-trichlormethylthiol*, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>OCl<sub>2</sub>S, riecht stechend, Kp.<sub>756</sub> 180° (Zers.). *S-Diphenyl-(2)-oxytrichlormethylthiol*, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>OCl<sub>2</sub>S, Prismen aus Lg., F. 58°. Die Verb. VII liefern mit Anilin bzw. p-Toluidin in Lg. Triphenylguanidin bzw. Tri-p-tolyguanidin. — *Phenylsenfölen*. Man löst 105 g SnCl<sub>2</sub> in einer Lsg. von 14 g Anilin in 1,5 l HCl (2 Teile konz. HCl, 5,5 Teile W.), trägt langsam 60 g Th. ein, rührt 7 Stdn. u. dest. mit Dampf. Ausbeute 70%. Kp. 222°. Analog *p-Chlorphenylsenfölen* (99%), *p-Phenetyl-senfölen* (66%), *m-2-Xyl-senfölen* (53%), *m- u. p-Tolylsenfölen* (72 u. 66%), *2,4-Dibromphenylsenfölen* (75%), *p-Anisylsenfölen* (47%), *3-Carboxyphenylsenfölen* (70%); das Verf. eignet sich nicht zur Darst. von Senfölen aus Aralkylaminen, Nitroaminen u. Naphthylaminen. — *Thiocarbonylchlorid*, in 64%/ig. Ausbeute durch 3-std. Röhren eines Gemisches von 16 l 12%/ig. HCl, 1120 g SnCl<sub>2</sub>, 640 g Th. u. 1,5 l Tetrachloräthan. Kp. 72–74°. (J. chem. Soc. London 1935. 679–81. Mai. Leicestershire, Loughborough College.)

OSTERTAG.

Phuldeo Sahay Varma und K. S. Venkat Raman, *Halogenierung*. X. *Darstellung von gemischten Halogenderivaten der Xylole*. (IX. vgl. C. 1934. II. 3109.) *2-Chlor-5-jod-p-xylol*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ClJ. 5 cem 2-Chlor-p-xylol, 5 g J, 5 cem Eg. u. 5 cem CCl<sub>4</sub> am Kühler auf Sandbad von ca. 135° erhitzt, in 2 Min. 4 cem Nitrosulfonsäuregemisch zugegeben, Badtemp. auf ca. 250° erhöht, nach 45 Min. abgekühlt, mit CCl<sub>4</sub> extrahiert, mit 5%/ig. NaOH u. W. gewaschen, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet, über Nacht auf Uhrglas stehen gelassen. Aus Ä. Krystalle, F. 46°. — *4-Chlor-6-jod-m-xylol*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ClJ. Ebenso aus 4-Chlor-m-xylol. Aus Eg., F. 44°. — *4-Brom-5-jod-o-xylol*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>BrJ. 1. 5 cem 4-Brom-o-xylol, 4,5 g J, 5 cem Eg. u. 4 cem CCl<sub>4</sub> auf Sandbad erhitzt, in 15 Min. 3 cem Nitrosulfonsäuregemisch eingetropt, noch 2 Stdn. erhitzt, dann wie oben. 2. In 5 cem 4-Jod-o-xylol u. 0,2 g J in 10 Min. 1,8 cem Br getropft, 1 Stde. auf W.-Bad erhitzt, dann wie oben. Nadeln, F. 68,5°. — *4-Brom-6-jod-m-xylol*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>BrJ. 1. Aus 5 cem 4-Brom-m-xylol, 5,5 g J, 5 cem Eg. u. 5 cem CCl<sub>4</sub>, dann 3 cem Nitrosulfonsäuregemisch; 1 Stde. erhitzt. 2. Aus 3 cem 4-Jod-m-xylol, 0,1 g J (oder 2,2 g TiCl<sub>4</sub>) u. 2 cem Br; 2 Stdn. W.-Bad. Nadeln, F. 47°. — *2-Brom-5-jod-p-xylol*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>BrJ. Ebenso aus 2-Brom- u. 2-Jod-p-xylol. Aus Chlf., F. 73°. — *4-Chlor-6-brom-m-xylol*. 2 cem 4-Chlor-m-xylol u. 1 cem Br auf W.-Bad erhitzt, 1 cem Nitrosulfonsäuregemisch eingetropt, noch 1/2 Stde. erhitzt usw. Aus Ä. Krystalle, F. 68°. Als Überträger sind auch NaNO<sub>2</sub> + rauchende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder J verwendbar. — *2-Chlor-5-brom-p-xylol*. Aus 3 cem 2-Chlor-p-xylol, 1 cem Br u. 1 cem Nitrosulfonsäuregemisch (W.-Bad, 45 Min.). Krystalle, F. 66°. Auch starke HNO<sub>3</sub> ist verwendbar. (J. Indian chem. Soc. 12. 245–48. April 1935. Benares, Hindu-Univ.)

LINDENBAUM.

**H. E. Fierz-David**, *Bemerkung zu der Arbeit von Fierz-Rufener über die Darstellung des Monoäthyl-o-toluidins*. Die in der C. 1935. I. 1538 referierten Arbeit angewandte Methode zur Veresterung der Rhodamine stammt von W. RYSER. (Helv. chim. Acta 18. 781. 1/7. 1935.) OSTERTAG.

**E. Wertheim**, *Äthoxybenzylharnstoffe*. (Vgl. C. 1934. I. 3335.) Weiteres über die Beziehung zwischen Konst. u. Geschmack beim Dulcin (I) u. einigen Harnstoffderiv. (II), in welchem die Carbamidgruppe vom Ring entfernt ist, ist prakt. geschmacklos, im Gegensatz zum  $\alpha$ -Methyldulcin (LORANG, C. 1928. I. 1283), was wiederum bestätigt, daß der arom. Charakter des I wesentlich für seinen süßen Geschmack ist. III u. IV, ebenfalls geschmacklos, sind weitere Stützen für diese Annahme.

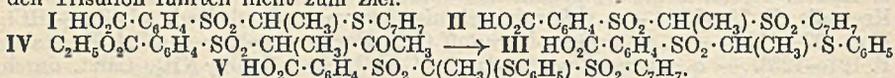
**Versuche**. *p*-Äthoxybenzonnitril, aus *p*-Phenetidin dargestellt, hatte (entgegen den Angaben in der Literatur) F. 63—65°. — *p*-Äthoxybenzylamin, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON, Darst. aus vorst. Nitril; gelbliche, stark bas. Fl., Kp.<sub>3</sub> 97—102°. *p*-Äthoxybenzylharnstoff (II), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Darst. aus vorst. Amin durch Rk. mit K-Cyanat in salzsaurer Lsg.; aus verd. A. Nadeln, F. 163—164°. — *m*-Äthoxybenzonnitril, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON, Darst. analog der *p*-Verb.; hellgelbes Öl, Kp. 241—244°. — *m*-Äthoxythiobenzamid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CS·NH<sub>2</sub>, aus vorst. in überschüssigem A. durch Sättigen nacheinander mit trockenem NH<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>S u. 10-std. Erhitzen im Einschlußrohr auf 100—105°. Aus verd. Essigsäure Krystalle, F. 75—77°. — *m*-Äthoxybenzylamin, aus vorst. durch Red. mit Zn + HCl, Kp.<sub>6</sub> 107—110°. — *m*-Äthoxybenzylharnstoff (III), Darst. wie oben; aus Bzl. Krystalle, F. 121—123°. — *o*-Äthoxymethylbenzylamin, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, Darst. durch Red. von *o*-Äthoxymethylthiobenzamid bzw. von *o*-Äthoxymethylbenzonnitril (katalyt.); Kp.<sub>10</sub> 122—125°. *Pikrat*, F. 155—157°. *Hydrochlorid*, F. 151—153°. — *o*-Äthoxymethylbenzylharnstoff (IV), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Darst. (wie oben) aus vorst. Amin; aus verd. A. Krystalle, F. 116—118°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 545—46. März 1935. Fayetteville, Arkansas, Univ.) PANGRITZ.

**Albert B. Boese jr. und Randolph T. Major**, *Darstellung und Eigenschaften von Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin-N-carbonsäuredialkylaminoalkylestern*. Es wurden einige Urethane, die sich von Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin (I) ableiten, dargestellt, da sich zeigte, daß I in Olivenöl außerordentlich l. u. nur sehr schwach tox. ist, u. da anzunehmen war, daß verhältnismäßig einfache Deriv. des Amins gute Lokalanästhetica sind.

**Versuche**. Phenyl- $\alpha$ -naphthylcarbamylochlord, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ONCl (II), aus I in Chlf. beim Zugeben zu einer k. Lsg. von COCl<sub>2</sub> in Chlf.; aus A. Prismen, F. 105°. — Zur Darst. der Monohydrochloride der Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin-N-carbonsäuredialkylaminoalkylester wurden die entsprechenden Aminoalkohole mit gepulvertem Na in trockenem Xylol gekocht u. die so erhaltenen Na-Verbb. mit II in Xylollsg. gekocht. Nach Entfernen des ausgeschiedenen NaCl wurde durch das Filtrat trockener HCl geleitet, wobei die Hydrochloride krystallisierten, die über die freien Basen gereinigt wurden. — Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin-N-carbonsäure- $\beta$ -diäthylaminoäthylester, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus PAc. Prismen, F. 60—61°. *Monohydrochlorid*, mikrokrystalline Verb., F. 214—216°. *Saures Citrat*, C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>, mikrokrystalline, hygroskop. Verb., Zers. zwischen 50 u. 80°. — Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin-N-carbonsäure-(1,3-bis-[diäthylamino]-propyl-2)-estermonohydrochlorid, hygroskop. Verb., F. 90° (Zers.). — Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin-N-carbonsäure-(1,3-bis-[dimethylamino]-2-äthylpropyl-2)-estermonohydrochlorid, mikrokrystalline Verb., F. 165—167°. — Alle Verbb. waren starke Lokalanästhetica. (J. Amer. chem. Soc. 57. 175—76. Jan. 1935. Rahway, N. J., MERCK & Co., Inc.) CORTE.

**F. Barry Kipping**, *Die Eigenschaften einiger optisch-aktiver Sulfonylthioäthane*. Wie früher (C. 1934. I. 1305) gezeigt wurde, geht das opt.-akt.  $\alpha$ -*p*-Carboxyphenylsulfonyl- $\alpha$ -*p*-tolylthioäthan (I) bei Oxydation in das opt. inakt. Disulfon II über u. in gleicher Weise wurde I durch Alkali racemisiert. Vf. hat nun aus  $\alpha$ -*p*-Carbäthoxyphenylsulfonyläthylmethylketon (IV) u. Diphenyldisulfoxyd das *d,l*- $\alpha$ -*p*-Carboxyphenylsulfonyl- $\alpha$ -phenylthioäthan (III) dargestellt, das wie I leicht in die opt.-akt. Komponenten gespalten werden konnte. Die akt. Säure war in Chlf. u. Eg. opt. stabil u. in wss. A. konnte bis zu 1 Äquivalent NaOH hinzugegeben werden, ohne daß Racemisierung eintrat; wurden jedoch dieses übersteigende Mengen Alkali zugesetzt, so erfolgte Racemisierung, deren Geschwindigkeit mit der Menge des zugesetzten Alkalis stieg. Gleiche Ergebnisse wurden mit I erhalten. Die mit geringen Mengen CH<sub>3</sub>ONa eintretende Racemisierung der *Methylester* von I u. III kann nur durch die Annahme der Bldg. eines Na-Salzes aus den Estern oder dem n. Na-Salz der Säure — mit überschüssigem Alkali — durch Ersatz des tertiären H-Atoms des  $\alpha$ -Äthan-C-Atoms erklärt werden; denn die Bldg. eines Na-Salzes der Struktur —S·C(CH<sub>3</sub>):SO(ONa)— oder

—S·C(CH<sub>3</sub>)(Na)·SO<sub>2</sub>— würde natürlich vollkommene Racemisierung bedingen. Verss., ein Na-Salz des Esters zu isolieren, führten jedoch nicht zum Ziel, aus dem Methylester von III wurde mit CH<sub>3</sub>ONa (1 Äquiv.) nur das n. Na-Salz der Säure erhalten, so daß Hydrolyse des Esters eingetreten war. Oxydation der akt. Säure III u. ihres Esters lieferte wie Säure I ein opt. inakt. Disulfon. Zum Beweis der Ansicht, daß die Racemisierung dieser Säuren u. ihrer Ester auf der Anwesenheit des H-Atoms am  $\alpha$ -Äthan-C-Atom beruht, stellte Vf. eine Säure ohne ein solches (bewegliches) H-Atom dar. Der Äthylester von II lieferte mit Diphenyldisulfoxyd (+ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa) den Äthylester von V. Wurde letzterer mit überschüssigem Alkali verseift, so erfolgte unter Eliminierung der Phenylthiogruppe — wahrscheinlich als Phenylsulfensäure — Regeneration von II; mit wss.-alkoh. Alkali (1. Mol) jedoch entstand V. Dieses wurde leicht in die opt.-akt. Komponenten gespalten u. wie erwartet, erwies sich die Säure gegen mehr als 1 Äquivalent Alkali als opt. stabil; es entstand das opt. akt. Na-Salz. Eine Prüfung der akt. Ester auf ihr Verh. gegen C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in alkoh. Lsg. war wegen ihrer ungenügenden Löslichkeit in A. nicht durchführbar, doch entstand bei ihrer Hydrolyse mit h., wss.-alkoh. Alkali eine akt. Säure u. man darf deshalb annehmen, daß die Ester auch gegen C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa stabil sind. Verss. zur Oxydation der Säure u. ihrer Ester zu dem entsprechenden Trisulfon führten nicht zum Ziel.

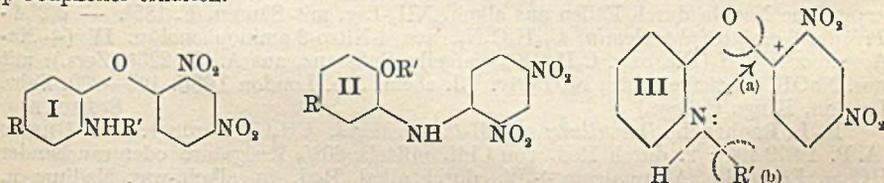


Versuche. *d,l*- $\alpha$ -*p*-Carboxyphenylsulfonyl- $\alpha$ -phenylthioäthan (III), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Prismen aus Eg., F. 167—168°; *Methylester*, Prismen aus Methanol, F. 72°. Letzterer lieferte kein Na-Salz, beim Stehenlassen mit 1 Äquivalent CH<sub>3</sub>ONa in Methanol entstand das Na-Salz der Säure. — Aus dem vorigen mit Chinin das *Chininsalz der d-Säure*, aus absol. A.-PAc. (Kp. 60—80°), dann A. Nadeln, F. 136—138°, [ $\alpha$ ]<sub>5461</sub> = —97° (in Chlf., *c* = 1,06); aus diesem die *d-Säure*, F. 164—165°, [ $\alpha$ ]<sub>5780</sub> = +113°, [ $\alpha$ ]<sub>5461</sub> = +134° (in Chlf., *c* = 0,75). Aus den Mutterlaugen mit *l*-Menthylaminhydrochlorid (+ NaOH) das *Menthylaminsalz der l-Säure*, Nadeln aus A., F. 182—183°, [ $\alpha$ ]<sub>5461</sub> = —95° (in Chlf., *c* = 0,5); aus diesem die *l-Säure*, [ $\alpha$ ]<sub>5461</sub> = —134° (in Chlf.). *d*-*l*-*Methylester*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Nadeln aus Methanol, F. 73—74°, [ $\alpha$ ]<sub>5780</sub> = ±145° (in Chlf., *c* = 0,3), [ $\alpha$ ]<sub>5780</sub> = +128°, [ $\alpha$ ]<sub>5461</sub> = +148° (in Methanol, *c* = 0,5); mit CH<sub>3</sub>ONa in Methanol erleidet der *d*-Ester Racemisierung. —  $\alpha$ -*p*-Carboxyphenylsulfonyl- $\alpha$ -phenylsulfonyläthan, aus der entsprechenden *d,l*-Thiosäure mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eg., aus Eg. F. 244°; *Methylester*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>, durch Veresterung der Säure oder durch Oxydation des Thioesters, Prismen aus Methanol, F. 128—129°; *Äthylester*, F. 84°; die akt. Thiosäure bzw. ihr Methylester lieferten mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. KMnO<sub>4</sub> inakt. Prodd. —  $\alpha$ -*p*-Carbäthoxyphenylsulfonyl- $\alpha$ -*p*-tolylsulfonyl- $\alpha$ -phenylthioäthan, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>, aus dem Äthylester von II mit Diphenyldisulfoxyd (+ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa), Nadeln aus A., F. 173°. Verseifung mit überschüssigem Alkali in wss. A. lieferte II (F. 233°, Äthylester, F. 121°) u. als Nebenprod. (wahrscheinlich entstanden aus der primär gebildeten Sulphensäure) Diphenyldisulfid, F. 62° u. Phenylsulfensäure, F. 80°; aus letzterer mit HJ Diphenyldisulfoxyd, F. 45°. Verseifung des Esters mit der theoret. Menge Alkali lieferte die *freie Säure*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>, Nadeln aus Methanol, F. 186—190° (Zers.), krystallisiert aus Eg. mit 1 Mol. Lösungsm., F. 145—147° (nach Wiedererstarren F. 186°). — Aus der vorigen Säure mit Brucin das *Brucinsalz der l-Säure*, Prismen, die nach wiederholter Extraktion mit A. bei 171—172° schmelzen, [ $\alpha$ ]<sub>5461</sub> = +14,1°, aus diesem die *l-Säure*, F. 192 bis 205° (Zers.), [ $\alpha$ ]<sub>5461</sub> = —16,1° (in Aceton, *c* = 3,5). Aus den Mutterlaugen direkt oder über das *l*-Menthylaminsalz (Nadeln aus A., F. 220°) die *d-Säure*, [ $\alpha$ ]<sub>5461</sub> = +15,9° (in Aceton, *c* = 0,67). Die *l-Säure* wurde in NaOH nicht racemisiert. *l*- u. *d*-Äthylester, Nadeln aus A., F. 148°, [ $\alpha$ ]<sub>5461</sub> = —3,2° (in Chlf., *c* = 1,55) bzw. +4,24° (in Chlf., *c* = 4,8); nach Mischen gleicher Mengen aus A. der *d,l*-Ester, F. 173—174°. Der *d*-Ester wurde durch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in Chlf. nicht verändert; bei Hydrolyse mit 1 Äquivalent wss.-alkoh. NaOH entstand die reine akt. Säure, mit überschüssigem Alkali *p*-Carboxyphenylsulfonyl- $\alpha$ -*p*-tolylsulfonyläthan, F. 233° (Äthylester, F. 121°). (J. chem. Soc. London 1935. 18—21. Jan. Cambridge, Univ.) SCHICKE.

Marcel Mottier, Über eine neue Methode zur Spaltung gewisser Äther. Im Zusammenhang mit Verss. über die Spaltung der Methylenedioxygruppe durch NaNH<sub>2</sub> wurde die Einw. dieser Verb. auf Anisol, *o*-, *m*- u. *p*-Kresolmethylether, Diphenyläther u. die *Mono*- u. *Dimethyläther* des *Brenzcatechins*, *Resorcins* u. *Hydrochinons* untersucht. Hierbei wurde gefunden, daß nur die Monomethyläther der 3 Dioxybenzole gespalten

werden. Die Ausbeute an Dioxybenzol nimmt mit der Temp. zu; so erhält man aus Guajacol bei 200—210° 76%, bei 300° 96% Brenzcatechin. Die Spaltung erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3 + 2\text{NaNH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})_2 + \text{CH}_3\cdot\text{NH}_2 + \text{NH}_3$ ; der Mechanismus ist noch unbekannt. — Spaltung der Monomethyläther durch Erhitzen mit 2 Mol feinpulverigem  $\text{NaNH}_2$  unter Rühren, gegebenenfalls unter Druck. *Brenzcatechin*, F. 100—104°. *Resorcin*, F. 110—111° (aus Bzl.). *Hydrochinon*, F. 170—171° (aus W.). (Helv. chim. Acta 18. 840—45. 1/7. 1935. Genf, Univ.) OSTERTAG.

**Kenneth C. Roberts, Charles G. M. de Worms und Hilda B. Clark, Eine Umlagerung von o-Aminodiphenyläthern.** II. (I. vgl. C. 1934. II. 429.) Im Anschluß an die früher gemachten Beobachtungen untersuchen Vff. den Einfluß von Kernsubstitution in der 4-Stellung (I, R =  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ , H, J, Br, Cl,  $\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{COOH}$ ) auf das Verh. von o-Aminodiphenyläthern der Struktur I (R' = H). Unter den früher beschriebenen Bedingungen (Ggw. von schwer ionisierbaren bas. oder hydroxylhalt. Lösungsm., besonders in Ggw. von W.) werden die ersten 7 substituierten Äther in die isomeren 5-substituierten o-Oxydiphenylamine (II, R' = H) umgelagert; der 4-Carboxyäther u. sein Dinitrophenylester erwiesen sich als stabil. Für die Neigung der Äther zur Umlagerung kommen folgende 2 Faktoren in Betracht: 1. (a) die Möglichkeit eines ungebundenen Elektronenpaares des o-Aminostickstoffes mit dem positiven  $\alpha$ -C-Atom des zweiten Kernes eine koordinative Bindung einzugehen (vgl. III; s. auch KENT u. SMILES, C. 1934. II. 761) u. 2. (b) das Vermögen der am o-Aminostickstoff haftenden Gruppe R' in ein freies, positiv geladenes Radikal — in den vorliegenden Fällen in ein Proton — überzugehen. Beim Vorliegen dieser Faktoren bewirken die Moll. eines hydroxylhalt. oder schwach bas. Lösungsm. die Umlagerung I  $\rightarrow$  II. Wird die Umlagerung durch Hitze allein bewirkt, so kann die Substanz selbst als bas. Lösungsm. für die umzulagernden Moll. angesehen werden. Der induktive Effekt eines substituierten R kann die Wrkg. eines dieser Faktoren nur auf Kosten der Wrkg. des anderen erleichtern u. eine optimalste Bedingung für die Umlagerung ist daher dann zu erwarten, wenn R ein Substituent mit einem in der Mitte liegenden Wert für den induktiven Effekt ist. Wie vergleichende Messungen der Umlagerungsgeschwindigkeiten der substituierten Äther zeigten, erreicht diese ein Maximum, wenn R = H ist u. Umlagerung erfolgt überhaupt nicht, wenn R (=  $\text{COOH}$  u.  $\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ ) einen positiven induktiven Effekt besitzt. Die Diphenyläther wurden durch Kondensation von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (IV) mit den Na- oder K-Salzen des entsprechenden o-Aminophenols dargestellt. I (R =  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}$ ; R' = H) wurde durch Kondensation des Di-Na-Salzes der 3-Amino-p-oxybenzoesäure mit 2 Mol IV erhalten. Kondensation der substituierten Phenole mit IV in Ggw. von Na-Acetat führte im allgemeinen zu den entsprechenden Dinitrodiphenylaminen, doch konnte 2',4'-Dinitro-5-amino-2-oxydiphenylamin weder aus 2,4'-Diaminophenol — es entstand das isomere 3-Amino-4-oxydiphenylamin — noch aus dem 4-Acetylderiv. erhalten werden. Seine Darst. gelang durch Kondensation des Na-Salzes des 2,4-Diacetamidophenols mit IV, wobei unter Hydrolyse der 2-Acetamidogruppe u. Umlagerung des resultierenden Äthers 2',4'-Dinitro-5-acetodinitrophenylamido-2-oxydiphenylamin gebildet wurde, welches bei der Hydrolyse die gewünschte Verb. lieferte. Die o-Aminophenole wurden im allgemeinen durch Red. der entsprechenden Nitroverb. mit Hydrosulfit dargestellt. 2,4-Diaminophenol wurde aus 2,4-Dinitrophenol durch Red. mit Fe (+ Säure), 2-Nitro-p-jodphenol durch direkte Nitrierung von p-Jodphenol erhalten.



**Versuche. Vergleich der Umlagerungsgeschwindigkeiten der Diphenyläther,** durch Messung der Zeit, in der eine 0,0005 g-mol. Lsg. des Äthers in Eg.-Pyridin (4:1) bei 50° die gleiche Färbung einer gleichen Lsg. des isomeren Diphenylamins — ebenfalls bei 50° — annahm. — 2-Aminohydrochinon-4-benzoat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ , durch Red. von 2-Nitrohydrochinon-4-benzoat mit Na-Hydrosulfit in wss. A., Platten aus wss. A.,

F. 161—164° (Dunkelfärbung). — 2',4'-Dinitro-2,4-diaminodiphenyläther (I; R = NH<sub>2</sub>, R' = H), C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, aus 2,4-Diaminophenoldihydrochlorid (1 Mol) mit IV (1 Mol) in A. + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa (3 Mol), tieforange Krystalle aus A., Zers. 181° (bei 166—170° Sintern). — 2',4'-Dinitro-5-amino-2-oxydiphenylamin, 1. aus vorigem durch Erwärmen in wss. Pyridin, in wss. A. oder durch Erhitzen auf ca. 150°; 2. durch Umsetzen von 2,4-Diacetamidophenol mit IV (+ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa) u. Erhitzen des erhaltenen 2',4'-Dinitro-5-acetodinitrophenylamido-2-oxydiphenylamins, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub>, rote Krystalle aus A., Zers. gegen 250° (Gelbfärbung bei 135°), mit konz. HCl, rote Platten aus A., Zers. 237—240° (bei 225—230° Purpurfärbung). — 2',4'-Dinitro-2-amino-4-methoxydiphenyläther (I; R = OCH<sub>3</sub>, R' = H), 2-Nitro-4-methoxyphenol mit Hydrosulfit reduziert u. das Aminomethoxyphenol (F. 124°) in Form seines Hydrochlorids (F. 171°) mit IV (+ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OK) umgesetzt, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 178°; daneben entstand eine nicht näher untersuchte Substanz vom F. 78°. — 2',4'-Dinitro-2-oxy-5-methoxydiphenylamin (II; R = OCH<sub>3</sub>, R' = H), 1. aus vorigem beim Stehenlassen in Pyridin, Umlagerung des vorigen erfolgte schnell in h., wss. Pyridin, h., wss. A. oder h., wss. Eg., langsam in absol. A. oder h., wss. NaOH, überhaupt nicht in Eg., Bzl. oder Aceton, 2. aus 2-Amino-4-methoxyphenolhydrochlorid u. IV (+ Na-Acetat), rote Nadeln aus Eg., F. 157°; wird bei 100° violett-schwarz. — 2',4'-Dinitro-2-aminodiphenyläther, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus o-Aminophenol u. IV (+ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa), gelbe Platten aus Bzl., F. 123°. — 2',4'-Dinitro-2-oxydiphenylamin, 1. als Nebenprod. bei der Darst. des vorigen, 2. aus 2-Aminophenol wie oben, 3. aus vorigem mit W., wss. Alkali u. h., reinem oder wss. A. oder Pyridin; Eg. — ausgenommen in h., wss. Lsg. — wirkte nur sehr langsam. — 2',4'-Dinitro-4-aminodiphenyläther, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus p-Aminophenol u. IV (+ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa), orange Prismen aus Bzl., F. 223° (Zers.); in den üblichen Lösungsmm. erfolgte keine Umlagerung. — 4-Jod-2',4'-dinitro-2-aminodiphenyläther, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>J, aus 4-Jod-2-aminophenol (durch Nitrierung von p-Jodphenol in Eg. u. Red. des Nitrierungsprod. mit Na-Hydrosulfit) u. IV (+ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa), gelbe Nadeln aus Bzl. oder Eg., F. 125°. — 5-Jod-2',4'-dinitro-2-oxydiphenylamin, 1. aus dem vorigen mit h., wss. Alkali, W., A. oder Pyridin (Eg. bewirkte keine Umlagerung), 2. aus 4-Jod-2-aminophenol u. IV (+ Na-Acetat), rotbraune Nadeln aus A., Prismen aus Eg., F. 145°. — 4-Brom-2',4'-dinitro-2-oxydiphenyläther, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Br, aus 4-Brom-2-aminophenol (aus 4-Brom-2-nitrophenol durch Red. mit Na-Hydrosulfit) wie vorvoriges, gelbe Platten aus Bzl. oder Eg., F. 140°. — 5-Brom-2',4'-dinitro-2-oxydiphenylamin, 1. durch Umlagerung des vorigen in Pyridin oder A. (rein oder wss. Lsg.), langsam durch wss. Alkali oder W., 2. aus 4-Brom-2-aminophenol u. IV (+ Na-Acetat), tiefrote Nadeln aus A., carmesinrote Platten aus Eg., F. 190°. — 4-Chlor-2',4'-dinitro-2-aminodiphenyläther, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus 4-Chlor-2-aminophenol wie oben, gelbe Nadeln aus Bzl. oder Eg., F. 152°. — 5-Chlor-2',4'-dinitro-2-oxydiphenylamin, 1. Umlagerung des vorigen in Pyridin, A., wss. Eg. u. W. verläuft nur langsam. 2. aus 4-Chlor-2-aminophenol wie oben, tiefrote Nadeln aus A., carmesinrote Platten aus Eg., F. 215°. — 2,4-Dinitrophenylester des 2',4'-Dinitro-2-amino-4-carboxydiphenyläthers, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>11</sub>N<sub>5</sub>, aus 1 Mol 3-Amino-4-oxybenzoesäure (durch Nitrierung von p-Oxybenzoesäure in Eg. u. Red. der 3-Nitro-4-oxybenzoesäure mit Na-Hydrosulfit) mit 2 Moll IV (+ 2 Moll C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OK), Nadeln aus A., F. 89°; durch Versetzen mit h., wss. NaOH die freie Säure, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, cremefarbene Nadeln aus A., F. 115°. — 2,4-Dinitrophenylester des 2',4'-Dinitro-2-oxy-5-carboxydiphenylamins (II, R = CO·O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R' = H), aus 1 Mol 3-Amino-4-oxybenzoesäure u. 2 Moll IV (+ Na-Acetat), rotorange Nadeln aus Eg., F. 155°; durch Verseifung wie oben die freie Säure, tiefgelbe, mikrokristalline Nadeln durch Fällen aus alkoh. NH<sub>3</sub>-Lsg. mit Säuren, F. 185°. — 4,2',4'-Trinitro-2-aminodiphenylamin, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus 4-Nitro-2-aminophenol u. IV (+ Na-Acetat oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa bzw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OK), tiefgelbe Substanz, aus A. F. 225° (Zers.); mit wss. NaOH ein tiefgefärbtes Na-Deriv. (J. chem. Soc. London 1935. 196—200. Febr. London, Kings College.)

SCHICKE.

R. L. Bachrach, Darstellung von Methylchlorid. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde 1. nach GREEN (A. P. 1 879 490); 2. durch Red. von Chlf. mittels 80% Essigsäure oder rauchender HCl u. Eisenfeile, Al-Amalgam + W., durch alk. Red. in alkoh.-wss. Medium u. durch Red. mit Zn + 80%ig. Essigsäure hergestellt. Nach GREEN wurden 10%, durch Red. mit Zn + Essigsäure 30% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten. Die Rk. ist unterhalb 50° durchzuführen; die Red. des Chlf. (mit Zn + Essigsäure) bleibt nicht am CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> stehen; es gehen etwa 50% Chlf. verloren. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 4. 42. 1934.)

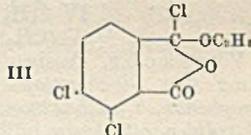
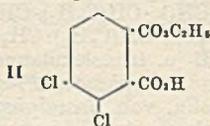
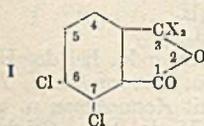
SCHÖNFELD.

**R. L. Bachrach**, *Darstellung von Brenzcatechinmethylenäther*. Die Verb. wurde hergestellt durch Erhitzen von 3 g Brenzcatechin in 2,4 g  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (vgl. vorst. Ref.) u. 1,6 g NaOH in alkoh. Medium auf 110–115°; Kp. 175°; Ausbeute 23,2% (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Masloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 4. 42. 1934.) SCHÖNFELD.

**R. B. Sandin** und **R. A. Mc Kee**, *Orientierung im Benzolring. Die Darstellung von 5-Chlor- $\beta$ -resorcyllsäure*. FABRE (Ann. Chim. 18 [1922]. 49) erhielt aus  $\beta$ -Resorcyllsäure u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Ä. 3-Chlor-2,4-dioxybenzoesäure (F. 203°), aus 4-Chlorresorcin u.  $\text{KHCO}_3$  3-Chlor-2,6-dioxybenzoesäure (F. 215–216°). HEMMELMAYR u. MEYER (C. 1926. I. 2091) erhielten aus  $\beta$ -Resorcyllsäure u.  $\text{Cl}_2$  in Eg. 5-Chlor-2,4-dioxybenzoesäure (F. 175°). Bei Verss. zur Darst. dieser 3 Chlordioxybenzoesäuren wurde gefunden u. durch Vergleich der Monoacetylverb. bewiesen, daß bei allen diesen Rkk. dieselbe Säure entsteht, der die von HEMMELMAYR u. MEYER angegebene Konst. I zukommt.

RICE (C. 1927. I. 1002) erhielt aus  $\beta$ -Resorcyllsäure u. Br ein Gemisch von Mono- u. Dibromderiv., das sich nur sehr schwer durch Krystallisation trennen läßt; auch bei der Chlorierung von  $\beta$ -Resorcyllsäure tritt etwas Dichlorderiv. auf. — 5-Chlor- $\beta$ -resorcyllsäure (I), aus 4-Chlorresorcin u.  $\text{KHCO}_3$  in sd. W. oder aus  $\beta$ -Resorcyllsäure u.  $\text{Cl}_2$  in Eg., am besten aus  $\beta$ -Resorcyllsäure u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Eg. Krystalle aus W. (Körner u. Nadeln, die sich in der Mutterlauge in die Nadeln verwandeln), F. 224–225° (korr., Zers.). Bei längerem Aufbewahren geht der F. auf 211–213° zurück. Gibt mit Acetanhydrid u. NaOH 2-Oxy-4-acetoxy-5-chlorbenzoesäure,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{Cl}$ , Nadeln aus verd. A., F. 169° (korr.). (J. Amer. chem. Soc. 57. 1077–78. 7/6. 1935. Edmonton [Canada], Univ. of Alberta.) OSTERTAG.

**A. Kirpal**, **A. Galuschka** und **E. Lassak**, *Über Pseudochloride und Pseudoester von o-Dicarbonsäuren*. (Vgl. C. 1929. II. 2324.) Zum Unterschied vom echten Phthalylchlorid reagiert das Pseudochlorid als Phthalidderiv. nur träge mit Alkoholen. Um die umlagernde Wrkg. des frei werdenden HCl auszuschalten, haben Vff.  $\text{CaCO}_3$  zugesetzt u. so die lange gesuchten Pseudoester der Phthalsäure erhalten. — Der Einfluß von Kernsubstituenten auf die Beständigkeit bzw. Umlagerungsfähigkeit der Phthalsäurederiv. ist beträchtlich; mit zunehmendem Halogengeh. wächst die Neigung zur Bldg. der Pseudoformen. Mit  $\text{PCl}_5$  liefern Phthal- u. 4-Chlorphthalsäureanhydrid die n. Chloride, die höher chlorierten Phthalsäureanhydride dagegen die Pseudochloride, welche nur durch längeres Erhitzen auf ihren Kp. in die n. Chloride umgelagert werden können. Für die Struktur des *asymm.* 3,4-Dichlorphthalylchlorids bestehen 2 Möglichkeiten. Wenn ein direkter Ersatz eines Carbonyl-O durch 2 Cl erfolgt, ist Formel I (X = Cl) aus ster. Gründen die gegebene; sie konnte durch Überführen in den Pseudoester I (X =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) bewiesen werden, welcher durch wss. A. zum sauren Ester II verseift u. aus dem Pseudochlorid III durch A. zurückgebildet wird. — Vff. sind der Ansicht, daß auch bei der Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf Phthalsäureanhydrid primär das Pseudochlorid entsteht. Mit steigendem Halogengeh. nimmt die Rk.-Fähigkeit der Pseudochloride zu; auch die relative Stellung der Substituenten scheint von Einfluß zu sein.

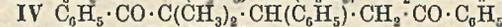
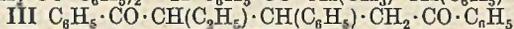
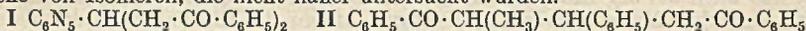


**Versuche.** *Asymm. Phthalsäuredimethylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . *Asymm. Phthalylchlorid* u. gefälltes, trockenes  $\text{CaCO}_3$  in absol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  58 Stdn. geschüttelt,  $\text{CH}_3\text{OH}$  im Luftstrom abgeblasen, Rückstand mit Ä. extrahiert usw., in Eis erstarrtes Öl abgepreßt. Aus PÄe. lange, seidige Nadeln, F. 53°. Lagert sich schon unterhalb des Kp. in den öligen *symm.* Ester um. — *Asymm. 3,6-Dichlorphthalylchlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ . Anhydrid mit gleicher Menge  $\text{PCl}_5$  im Rohr 6 Stdn. auf 200° erhitzt,  $\text{POCl}_3$  abdest. Aus Bzl., F. 122°. — *Symm. 3,6-Dichlorphthalylchlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$ . Durch Kochen u. Dest. des vorigen; Destillat mit k. PÄe. extrahiert, Lsg. eingeengt u. mit Eis gekühlt. Prismen, F. 31°. Geht in festem Zustand allmählich, in Lsg. schneller, momentan auf Zusatz von Tierkohle, in voriges über. — *Asymm. 3,6-Dichlorphthalsäuredimethylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Vorvoriges mit absol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  verrieben, rasch dekantiert, filtriert u. mit W. gefällt. Aus absol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  Nadelchen, F. 134°. — *Symm. 3,6-Dichlorphthalsäuredimethylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Aus dem Ag-Salz mit  $\text{CH}_3\text{J}$ . Aus absol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  Tafeln, F. 82°. — 3,3,6,7-Tetrachlorphthalid (I, X = Cl),  $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$ . Aus 3,4-Dichlorphthal-

säureanhydrid u.  $\text{PCl}_5$ . Aus Bzl. Nadeln, F. 133°. — 3,3-Diäthoxy-6,7-dichlorphthalid (I,  $X = \text{C}_2\text{H}_5$ ),  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Voriges mit absol. A. u.  $\text{CaCO}_3$  10 Stdn. geschüttelt; weiter wie oben. Aus PAc. Prismen, F. 79°. — *Symm.* 3,4-Dichlorphthalsäurediäthylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Über das Ag-Salz. F. 80°. — 3,4-Dichlorphthalsäure-1-äthylester (II),  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$ . 1. Nebenprod. von I ( $X = \text{C}_2\text{H}_5$ ) als Ca-Salz, gebildet infolge Ggw. von etwas W. 2. Säure mit absol. A. u. einigen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 Stdn. gekocht, mit W. gefällt, aus Soda + HCl umgefällt. Aus verd. A. Nadelchen, F. 184°. Formel II ist durch die Esterregel u. durch die folgende Bldg. des Isomeren gegeben. — 3,4-Dichlorphthalsäure-2-äthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Durch partielle Verseifung des n. Diäthylesters mit alkoh. KOH oder aus dem Anhydrid mit absol. A. Aus verd. A. Prismen, F. 164°. — 3-Äthoxy-3,6,7-trichlorphthalid (III),  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$ . II in  $\text{CCl}_4$  mit  $\text{SOCl}_2$  bis zur Lsg. erwärmt, im Vakuum verdampft. Aus PAc. Prismen oder Tafeln, F. 87°. Liefert mit absol. A. u.  $\text{CaCO}_3$  I ( $X = \text{C}_2\text{H}_5$ ). (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1330—34. 10/7. 1935. Prag, Deutsche Univ.)

LINDENBAUM.

David B. Andrews und Ralph Connor, *Die Michael-Kondensation*. III. *Die Addition von einfachen Ketonen*. (II. vgl. C. 1935. I. 2357.) Vff. untersuchen die Anlagerung von  $\omega$ -substituierten Acetophenonen, Pinakolin u. Cyclohexanon an Benzalacetophenon u. ähnliche Verbb. in Ggw. von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in Ä. Der Einfluß von  $\text{CH}_3$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5$  auf die Rk.-Fähigkeit des Acetophenons ist ähnlich wie beim früher untersuchten Malonester. Dies geht zwar nicht aus der Ausbeute an Kondensationsprodd., wohl aber aus dem Verhältnis von di- zu trimolekularem Additionsprod. hervor. Die dimolekulare Verb. II aus Propiophenon u. Benzalacetophenon enthält nur 1 Phenacyl, während die Verb. I aus Acetophenon u. Benzalacetophenon deren 2 enthält; demgemäß erhält man aus Acetophenon doppelt so viel trimolekulare Verb. wie aus Propiophenon. Die Verb. III aus Butyrophenon, die ebenfalls 1 Phenacyl enthält, unterscheidet sich in der Rk.-Fähigkeit nicht von II; da man aus Butyrophenon mehr trimolekulares Prod. erhält als aus Propiophenon, muß man Propiophenon als das reaktionsfähigere Keton ansehen. Isobutyrophenon ist infolge der Verzweigung der Seitenkette sehr reaktionsträg; man erhält fast nur trimolekulares Prod., weil die in der dimolekularen Verb. IV enthaltene Phenacylgruppe reaktionsfähiger ist als Isobutyrophenon selbst. — Die Rkk. von Pinakolin mit Benzalacetophenon u. von Acetophenon mit Benzalpinakolin liefern dasselbe dimolekulare Prod. V, aber verschiedene trimolekulare Prodd. V muß sich bei der einen der beiden Rkk. mit Benzalacetophenon, bei der anderen mit dem reaktionsträgeren Benzalpinakolin umsetzen; zudem wird bei der einen Rk. Acetophenon, bei der anderen das reaktionsträgere Pinakolin addiert. Man erhält daher aus Acetophenon u. Benzalpinakolin weniger trimolekulares Prod. als aus Pinakolin u. Benzalacetophenon. — Wenn die bei den Additionsrkk. entstehenden dimolekularen Prodd. nicht symmetr. sind, erhält man als trimolekulare Prodd. Gemische von Isomeren, die nicht näher untersucht wurden.



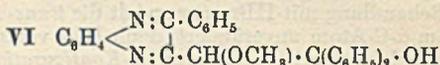
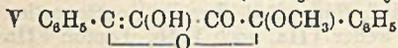
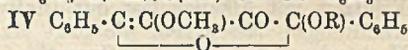
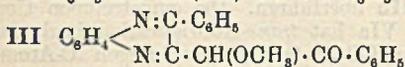
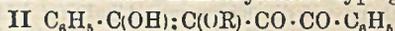
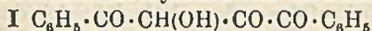
Versuche. Ausbeuten an di- u. trimolekularen Additionsprodd. bei der Umsetzung von Benzalacetophenon mit Acetophenon, Propiophenon, Butyrophenon, Isobutyrophenon, Cyclohexanon, Pinakolin, von Benzalpinakolin mit Acetophenon u. von Furfurylidenacetophenon mit Acetophenon in Ggw. von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in Ä. s. Original. An definierten Verbb. wurden isoliert: 1-Methyl-2-phenyl-1,3-dibenzoylpropan (II), aus Benzalacetophenon u. Propiophenon, F. 102—103,5°. 1-Äthyl-2-phenyl-1,3-dibenzoylpropan,  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (III), aus Butyrophenon u. Benzalacetophenon. Krystalle aus A. F. 91—92° (korr.). Daneben Verb.  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_3$ , Krystalle aus Acetophenon, F. 219,3 bis 219,6° (korr.). Verb.  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_3$ , aus Benzalacetophenon u. Isobutyrophenon. F. 308,2 bis 308,7° (korr.) aus Acetophenon. Daneben entstanden bei einem Vers. mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in A. + Ä. Verb.  $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{O}_4$  (?) (Krystalle aus Acetophenon, schm. nicht bis 360°) u. geringe Mengen eines bei 139,6—139,9° (korr.) schm. Prod. Verb.  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_3$ , aus Benzalacetophenon u. Pinakolin. F. 244,6—246° (korr.) aus Acetophenon. 2-Phenyl-1-benzoyl-3-pivalylpropan,  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (V), aus Benzalpinakolin u. Acetophenon, F. 59 bis 59,5° aus Ä. (J. Amer. chem. Soc. 57. 895—98. 8/5. 1935. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

OSTERTAG.

Kurt Feuerstein, *Synthese von Dioxyzimtaldehyden*. Die folgenden Aldehyde wurden nach dem von PAULY u. FEUERSTEIN (C. 1929. I. 1679) für den Coniferyl-

aldehyd beschriebenen Verf. mit geringer Änderung dargestellt. — *3,4-Dimethoxyzimtaldehyd*,  $C_{11}H_{12}O_3$ . Ansatz: 48 g Veratrumaldehyd in 400 ccm 50%ig.  $CH_3OH + 2$  ccm 5%ig.  $KOH$ ; Temp. 68—70°; innerhalb 5 Stdn. 205 ccm 7,5%ig. Acetaldehyd-lsg. u. 200 Tropfen 5%ig.  $KOH$  verbraucht. Mit Essigsäure neutralisiert, mit Bzl. extrahiert, über  $CaCl_2$  getrocknet, Bzl. im Vakuum abdest., Öl unter 7 mm fraktioniert; erst 30 g Veratrumaldehyd, dann bei 172—180° 15 g des neuen Aldehyds; diesen mit wenig h. Bzl. herausgel.  $Kp_3$  164°, sofort krystallisierend, aus Bzl. blaßgelb, F. 83,5°. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  rot, bei Erwärmen grün, mit W. tief blau, dann blaue Flocken. Lsg. in konz.  $HCl$  rotorange, bei Erwärmen grün, mit W. kobaltblau, dann Flocken. Lsg. in konz.  $HNO_3$  gelb, bei Erwärmen rot, mit W. weißer, am Licht gelber Nd. Mit Benzidinacetat tief rot, Anilinhydrochlorid rot, Phloroglucin- $HCl$  tief rot. Entfärbt schwefelsaures  $KMnO_4$  sofort. Zum Vergleich sind die Eigg. des Veratrumaldehyds angegeben. — *Semicarbazon*,  $C_{12}H_{15}O_3N_3$ , aus verd.  $CH_3OH$  gelbliche Nadeln, F. 185°. *Thiosemicarbazon*,  $C_{12}H_{15}O_2N_3S$ , aus verd. A. derbe, gelbe Blättchen, F. 182°. *Oxim*,  $C_{11}H_{13}O_2N$ , aus W. Nadeln, F. 82°. *Azin*,  $C_{22}H_{24}O_2N_2$ , aus viel  $CH_3OH$  eigelbe Blättchen, F. 200°. *Phenylhydrazon*,  $C_{17}H_{18}O_2N_2$ , aus  $CH_3OH$  gelbe Nadeln, F. 133°. — *2,3-Dimethoxyzimtaldehyd*,  $C_{11}H_{12}O_3$ . Ansatz: 48 g o-Veratrumaldehyd in 350 ccm 60%ig.  $CH_3OH$ ; dazu bei 70—74° in 6 Stdn. 215 ccm 7,5%ig. Acetaldehyd-lsg. u. 110 Tropfen 5%ig.  $KOH$ ; im Vakuum 200 ccm abdest., dann wie oben aufgearbeitet. Erhalten 18 g Rohprod. von 176—186° (14 mm). Aus Bzl. lange, farblose Nadeln, F. 77,5°,  $Kp_5$  160—161°. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  dunkelrot, bei Erwärmen grün, mit W. dunkelblaue Flocken. Lsg. in konz.  $HCl$  tief gelb, mit W. blaue Flocken. Lsg. in konz.  $HNO_3$  tief gelb, mit W. weißer, am Licht nicht gelber Nd. Mit Benzidinacetat rotbraun, Anilinhydrochlorid tief gelb, Phloroglucin- $HCl$  tief rot,  $FeCl_3$  tief gelb. Entfärbt schwefelsaures  $KMnO_4$  sofort. Zum Vergleich sind die Eigg. des o-Veratrumaldehyds angegeben. — *Semicarbazon*,  $C_{12}H_{15}O_3N_3$ , aus verd.  $CH_3OH$  blaßgelbe Nadeln, F. 198°. *Thiosemicarbazon*,  $C_{12}H_{15}O_2N_3S$ , aus  $CH_3OH$  cremefarbige Nadeln, F. 200°. *Oxim*,  $C_{11}H_{13}O_2N$ , aus verd. A. Nadeln, F. 115°. *Azin*,  $C_{22}H_{24}O_2N_2$ , aus viel A. eigelbe Blättchen, F. 182,5°. *Phenylhydrazon*,  $C_{17}H_{18}O_2N_2$ , aus verd.  $CH_3OH$  braungelbe Nadeln, F. 134°. (J. prakt. Chem. [N. F.] 143. 174—78. 5/7. 1935. Freiburg i. Br., Univ.) LINDENBAUM.

A. H. Blatt, *Oxypolyketone*. I. *Die Alkylierung von Benzoylformoin*. ABENIUS (Ber. dtsh. chem. Ges. 27 [1894]. 706 u. früher) hat gefunden, daß Benzoylformoin (I) durch Alkohole u. Säuren in Monoalkylderivv. übergeführt werden kann, die mit Alkoholaten u. Alkyljodiden Dialkylderivv. liefern u. daß die Dialkylderivv. durch geeignete Hydrolyse in von den primären Alkylierungsprodd. („1. Monoalkylderivv.“) verschiedene („2.“) Monoalkylderivv. verwandelt werden können u. hat diese Verb. von der Enolform II (R = H) abgeleitet. Eine erneute Unters. hat ergeben, daß diese Formulierung nur für einen Teil dieser Verb. zutrifft. Das aus dem Dimethylbenzoylformoin erhaltliche 2. Monomethylderiv. reagiert mit o-Phenylendiamin unter Bldg. des Chinoxalins III u. entspricht demnach der Formel II (R =  $CH_3$ ). Dagegen ist das aus diesem Monomethyläther mit Methanol u.  $HCl$  erhaltliche Dimethylderiv. typ. gly-



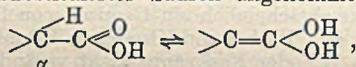
kosidartig gebaut (IV, R =  $CH_3$ ); es reagiert nicht mit o-Phenylendiamin, geht bei Einw. von  $H_2SO_4$  oder methylalkoh.  $NaOH$  wieder in das 2. Monomethylderiv. über u. liefert mit A. u.  $HCl$  das Methyläthylderiv. (IV, R =  $C_2H_5$ ). Umgekehrt liefert das durch Behandlung von I mit alkoh.  $HCl$  u. darnach mit  $CH_3J$  u.  $NaOCH_3$  dargestellte isomere Methyläthylderiv. bei Einw. von methylalkoh.  $HCl$  Dimethylbenzoylformoin (IV, R =  $CH_3$ ). Aus der Konst. des Dimethyläthers u. des 2. Monomethyläthers geht hervor, daß auch der 1. Monomethyläther glykosidartig gebaut ist (V); er reagiert gemäß dieser Formel nicht mit o-Phenylendiamin u. Hydroxylamin, wird durch  $H_2SO_4$  hydrolysiert (unter gleichzeitiger Zers. des rückgebildeten I) u. geht bei Einw. von äthylalkohol.  $HCl$  in das entsprechende Äthylderiv. über. — Die Darst. von *Benzoylformoin* (I) nach SÖDERBAUM (Ber. dtsh. chem. Ges. 24 [1891]. 1381) wird verbessert. Tief gelb, F. 187° unter Dunkelrotfärbung. Gibt mit alkal.  $H_2O_2$  2 Mol Benzoessäure, wird durch  $H_2SO_4$  zers., gibt bei der Alkylierung mit Diazomethan

oder Alkoholat + Alkyljodid keine definierten Prodd. *Cyclischer Monomethyläther*, C<sub>17</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (V), aus I u. Methanol beim Einleiten von HCl. Krystalle aus wss. Methanol, F. 182°. *Dimethyläther, 2,5-Diphenyl-3,5-dimethoxy-4-ketodihydrofuran*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (IV, R = CH<sub>3</sub>), aus dem vorigen mit CH<sub>3</sub>J u. NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. Gelbe Krystalle aus Methanol, F. 78—79°. *Offener Monomethyläther, 1,4-Diphenyl-1-oxo-2-methoxybutendion*, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (II, R = CH<sub>3</sub>), aus dem Dimethyläther beim Kochen mit NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. unter Zusatz von W. oder (in schwankender Ausbeute) beim Auflösen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Citronengelb, F. 126—127°. Liegt in methylalkoh. Lsg. zu mindestens 85% als Enol vor. — *Chinoxalinderiv.*, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (III), aus dem offenen Monomethyläther u. o-Phenylendiamin in sd. Methanol. Strohgelbe Krystalle aus wss. Methanol, F. 131—132°. Gibt mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·MgBr in Bzl. das *Chinoxalinderiv.*, C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (VI), gelbliche Krystalle aus Methanol, F. 173—174°, das bei Einw. von CrO<sub>3</sub> in Eg. *3-Phenylchinoxalin-2-carbonsäure u. 2-Oxy-3-phenylchinoxalin* liefert. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1103—06. 7/6. 1935. Washington, Howard Univ.)

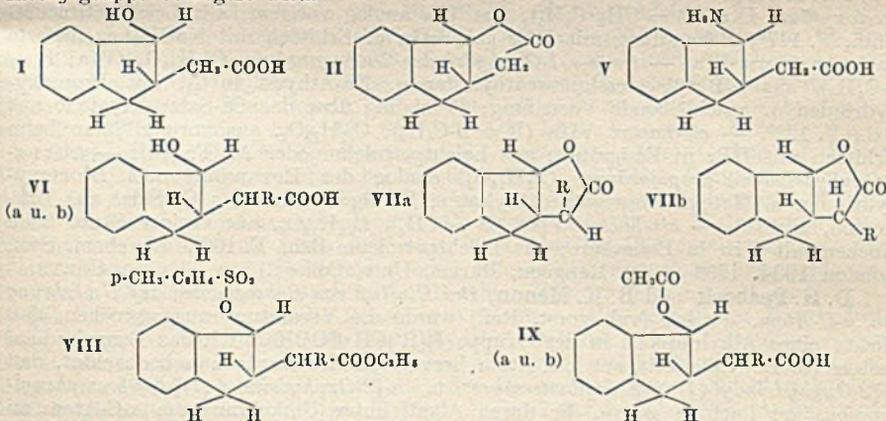
OSTERTAG.

**D. H. Peacock und B. K. Menon**, *Cis-trans-Isomerie bei Hydrindenderivaten und ihre Beziehung zur Waldenschen Umkehrung*. I. Aus 2-Brom-1-oxyhydrinden mit Malonester- oder Acetessigester hergestellte *1-Oxyhydrinden-2-essigsäure* (I) besitzt wahrscheinlich *trans*-Struktur, da sie nicht leicht ein Lacton bildet u. bei W.-Abspaltung eine Säure gibt, wahrscheinlich *Inden-2-essigsäure* (III). Bei Einw. von NH<sub>3</sub> oder Aminen auf 2-Brom-1-oxyhydrinden tritt die eintretende Aminogruppe in die 1-Stellung u. verdrängt die OH-Gruppe nach der 2-Stellung (vgl. BRAUN u. WEISZBACH, C. 1931. I. 780). I liefert mit HBr in Essigsäure das *Lacton der cis-1-Oxyhydrinden-2-essigsäure*, das sich in warmer KOH-Lsg. auflöst, aber beim Ansäuern nicht wieder gebildet wird. Beim Erhitzen von I mit wss. HBr auf 100° im Rohr entsteht neben wenig II als Hauptprod. eine ungesätt. Säure, wahrscheinlich III; II entsteht auch durch Einw. von SOCl<sub>2</sub>, PBr<sub>3</sub> sowie wss. HBr (bei gewöhnlichem Druck). Der Methyl ester von I gibt mit PBr<sub>3</sub> bei 5—10° oder mit SOCl<sub>2</sub> ebenfalls II. Der Äthylester von I liefert in absol. A. mit HBr den Bromester, der mit NH<sub>3</sub> nicht den Ester oder das Amid der Aminosäure V gibt, sondern ein Gemisch von II u. dem NH<sub>4</sub>-Salz der *cis*-Oxysäure (entsprechend II). Der Bromester liefert mit Phthalimidkalium oder p-Toluolsulfonamidnatrium ebenfalls II. Fernerhin wurden die in  $\alpha$ -Stellung zur COOH-Gruppe substituierten Hydrindylsäuren, die aus 2-Brom-1-oxyhydrinden mit den entsprechenden Acetessigesterderiv. u. anschließender Hydrolyse mit konz. Alkali erhalten wurden, untersucht. Die so erhaltenen Säuren hatten die in alkal. Lsg. stabile Konfiguration.  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -1-oxyhydrinden-2-propionsäure (VI; R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) besitzt, da sie nicht leicht ein Lacton bildet, die *trans*-Konfiguration, doch ist die Konfiguration am  $\alpha$ -C-Atom zur COOH-Gruppe unbekannt; diese Säure wird als VIa bezeichnet. Bei ähnlicher Behandlung wie oben von I geht sie in das Lacton VIIa (R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) über, das ähnliche Eigw. wie II zeigt. Wird die Säure VIa verestert u. die p-Toluolsulfonylverb. (VIII; R' = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·) des Esters mit NH<sub>3</sub> behandelt, so entsteht neben der ursprünglichen Säure ein Lacton VIIb, das durch HBr u. Alkali nicht verändert wird. Die Bldg. von VIIb ist auf die Einw. von Alkali auf VIIa zurückzuführen, denn VIIa läßt sich durch Erhitzen mit Alkalien fast quantitativ in VIIb überführen. Die eingetretenen Umwandlungen lassen sich wie folgt erklären: VIa hat *trans*-Konfiguration bzgl. des Hydrindenringes u. a-Konfiguration am zur COOH-Gruppe  $\alpha$ -ständigen C-Atom; Behandlung mit HBr verwandelt die *trans*- in die *cis*-Form, läßt aber die Konfiguration am  $\alpha$ -C-Atom unverändert, denn HBr verändert weder VIIa, noch VIIb. Lacton VIIa hat daher bzgl. des Ringes *cis*-Konfiguration u. am  $\alpha$ -C-Atom a-Konfiguration. Diese Konfiguration ist in VIa gegen Alkali beständig, aber beim Lacton unbeständig u. wird durch Alkali in die b-Konfiguration umgewandelt unter Bldg. von VIIb. Daraus geht hervor, daß die im Na-Salz der *trans*-Säure stabile Konfiguration im Na-Salz der *cis*-Säure instabil ist. — Während vom *cis*-Lacton also beide möglichen Formen isoliert werden konnten, wurde von der *trans*-Säure nur eine Form erhalten. Ein Vers., 1-Oxyhydrinden-2-benzylmalonsäure u. daraus VIb darzustellen, schlug fehl, da bei der Verseifung CO<sub>2</sub> abgespalten wurde u. nur VIa (R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) entstand. Dagegen wurde wahrscheinlich das Acetylderiv. der 4. Säure aus den Rückständen der Darst. von VIa (R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) erhalten, die mit Essigsäureanhydrid eine Acetoxysäure (IXb; R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), F. 121°, gaben. VIa gab bei ähnlicher Behandlung eine isomere Acetoxysäure IXa, F. 147°, die mit NaOH VIa zurückgab, während IXb neben VIa ein Öl lieferte. Es ist zu erwarten, daß die Säure VIb, wenn sie als Na-Salz erhalten wird, durch Alkali schnell isomerisiert wird, da die b-Konfiguration in einer

*trans*-Säure gegen Alkali unbeständig ist. Die Beziehung zwischen den 4 Säuren (VIa, VIb, VIIa u. VIIb) scheint daher folgende zu sein: Die Lsg. der K-Salze, wie sie bei der Hydrolyse erhalten wird, enthält wahrscheinlich VIa u. VIb im Gleichgewicht (VIa im Überschuß). Der bei der Krystallisation verbleibende Rückstand enthält die gesamte Säure VIb, die bei Acetylierung das entsprechende Acetylderiv. liefert. Das Acetylderiv. von VIb gibt dann mit Alkali das Gleichgewichtsgemisch von VIa u. VIb. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß IXa mit HBr VIIa u. IXb unter denselben Bedingungen VIIb liefert; VIIa entsteht aus VIa u. VIIb entspricht der *trans*-Säure VIb, von der sich auch IXb ableiten muß. Bei einem Vers., bei dem VIa mit Essigsäureanhydrid erhitzt wurde, wurde ein neutrales Prod. erhalten, das sich beim Erwärmen in Alkali löste u. beim Ansäuern VIa zurückgab. Dieses neutrale Prod. hatte das richtige Mol.-Gew. des *trans*-Lactons, gab aber zu niedrige C-Werte. Hydrolyse der Acetyl- u. p-Toluolsulfonylderivv. der Säuren I u. VI führt nicht zu den entsprechenden ungesätt. Säuren (vgl. dagegen HÜCKEL u. FRANK, C. 1930. I. 1127), sondern das Acetylderiv. wird zur ursprünglichen Säure verseift u. der Sulfonsäureester erleidet Inversion (vgl. PHILLIPS, J. chem. Soc. London 123 [1923] 44, sowie KENYON, PHILLIPS u. TURLEY, J. chem. Soc. London 127 [1925] 399). — Ferner wurden die Säuren VIa (R = CH<sub>3</sub> u. n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) dargestellt. In beiden Fällen wurde nur eine Form der *trans*-Säure u. des Lactons erhalten. Das Lacton der n-Butylsäure wird durch Erhitzen mit wss. KOH auf 150° nicht verändert. Behandlung mit Chinolin bewirkte ebenfalls keine Inversion. Daß das Lacton VIIa leicht Inversion erleidet, wenn R = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ist, aber nicht bei R = CH<sub>3</sub> oder n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, ist unter Zugrundelegung des von KIPPING u. HUNTER (J. chem. Soc. London 83 [1903]. 105) für die Racemisation  $\alpha$ -substituierter Säuren angenommenen Prozesses



darauf zurückzuführen, daß dieser Vorgang durch die Elektronenanziehung der Benzylgruppe gefördert wird, während er durch den elektronenabstoßenden Einfluß der Methylgruppe verzögert wird.



Versuche. *trans*-1-Oxyhydrinden-2-malonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, beim Kochen von Malonsäureäthylester u. Na-Äthylat in Xylol mit einer Lsg. von Bromoxyhydrinden in Bzl. u. Verseifen des entstehenden Esters; aus W. oder A.-Bzl., F. 118°; wird die Rk. in absol. A. durchgeführt, so ist die Ausbeute kleiner. — *trans*-1-Oxyhydrinden-2-essigsäure, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (I) 1. aus voriger Säure beim Erhitzen auf 120–130° (2 Stdn.); 2. aus Bromoxyhydrinden mit einer Lsg. von Na u. Acetessigester in absol. A. u. anschließend Verseifung mit konz. wss. KOH; aus W., verd. A. oder Bzl.-Aceton, F. 131°. — *cis*-1-Oxyhydrinden-2-essigsäurelacton, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (II), aus I mit HBr in Essigsäure; aus Leichtpetroleum, F. 73°; durch HCl wurde I nicht verändert. — *Inden*-2-essigsäure, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, beim Erhitzen von I mit HBr auf 100° neben dem Lacton; F. unscharf 150 bis 160°. — NH<sub>4</sub>-Salz der *cis*-1-Oxyhydrinden-2-essigsäure, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus I beim Einleiten von HBr in die sd. äthylalkoh. Lsg., anschließendes Aufbewahren der mit HBr gesätt. Lsg. (2 Tage) u. Versetzen des entstehenden Bromesters mit alkoh. NH<sub>3</sub>;

aus A., F. 158°; nebenher entsteht II, das sich auch aus dem NH<sub>4</sub>-Salz beim Ansäuern bildet. — *trans-β-Phenyl-α-1-oxyhydrinden-2-propionsäure*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus Benzylacetessigsäureäthylester u. einer Lsg. von Na in absol. A. mit Bromoxyhydrinden in absol. A. u. anschließend Verseifen des Esters mit k. alkoh. KOH-Lsg. in H<sub>2</sub>-Atm.; aus Aceton-Bzl., F. 164°, aus den Bzl.-Mutterlaugen wurde ein öliges Gemisch von Säuren erhalten. Die Säure entsteht auf ähnlichem Wege auch aus Benzylmalonsäureäthylester. — *cis-Lacton VIIa*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, beim Erhitzen der *trans*-Säure VIa mit wss. HBr auf dem W.-Bad oder aus VIa mit PBr<sub>5</sub>, 50°/ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HBr in Essigsäure; aus A. rhomboedr. Krystalle, F. 84°. Beim Kochen von VIa mit wss. KOH wurde die Säure beim Ansäuern unverändert zurückerhalten. — *β-Phenyl-α-1-p-toluolsulfonyloxyhydrindenpropionsäureäthylester* (VIII, aus *β-Phenyl-α-1-oxyhydrinden-2-propionsäureäthylester* mit p-Toluolsulfochlorid u. Pyridin; viscoses Öl) gab mit NH<sub>3</sub> in A. nach Erhitzen auf 100° (5 Stdn.) neben der ursprünglichen Säure (F. 164°) ein *neutrales Prod.*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, F. 102°; dieses Lacton (VIIb; R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ist unl. in NaHCO<sub>3</sub>, aber l. in NaOH beim Erwärmen u. wird beim Ansäuern wieder ausgefällt. VIIb entsteht auch aus VIII beim Kochen mit 2-n. NaOH. — Das Lacton VIIa wird durch Kochen mit KOH in A. oder mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg. in das Lacton VIIb umgewandelt, während Kochen mit HBr in A. keine Umwandlung hervorruft. — Kondensation von *2-Brom-1-hydrindon* mit Benzylacetessigester oder Benzylmalonester lieferte neben *Bromhydrindonylhydrindon*, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br (vgl. KIPPING u. REVIS, J. chem. Soc. London 71 [1897]. 243) bei der Verseifung nur Harze. — Wurde *β-Phenyl-α-1-bromhydrinden-2-propionsäureäthylester* (aus VIa in absol. A. beim Einleiten von HBr u. anschließendem Erhitzen im HBr-Strom) mit alkoh. NH<sub>3</sub> behandelt, so entstand ein Öl, das Br, aber keinen N enthält u. beim Erhitzen mit alkoh. NH<sub>3</sub> auf 100° das Lacton VIIb lieferte neben einem neutralen Öl (wahrscheinlich ein Gemisch von Lactonen). VIIb entstand auch aus dem Bromester mit Phthalimid-K oder p-Toluolsulfonamid-Na u. wurde durch Kochen mit HBr in W. oder Essigsäure nicht verändert. — *Acetoxyssäure IXb* (R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus dem bei der Krystallisation von VIa erhaltenen Öl beim Kochen mit Essigsäureanhydrid; aus Leichtpetroleum-Chlf., F. 121°; gibt mit 2-n. NaOH bei gewöhnlicher Temp. VIa u. beim Erhitzen mit HBr in Essigsäure VIIb. *Acetoxyssäure IXa* (R = CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), aus VIa analog vorigem; aus Leichtpetroleum-Chlf., F. 147°; Behandlung mit HBr gab VIIa u. Erhitzen mit NaOH-Lsg. lieferte nach Ansäuern VIa. — *trans-α-1-Oxyhydrinden-2-n-hexansäure*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (VIa; R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), aus n-Butylacetessigsäureäthylester u. Na-Äthylat in A. mit Bromoxyhydrinden u. anschließende Verseifung; Reinigung über das Ca-Salz; Krystalle aus Bzl., F. 122°. — *cis-Lacton VIIa* (R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus voriger Säure beim Erhitzen mit HBr in Essigsäure; aus Leichtpetroleum oder A., F. 105°. — *trans-α-1-Oxyhydrinden-2-propionsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, analog der Hexansäure aus Bromoxyhydrinden u. Methylacetessigsäureäthylester; Reinigung über das Ca-Salz; aus Bzl.-Aceton, F. 131°. — *cis-Lacton VIIa* (R = CH<sub>3</sub>), C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus voriger Säure beim Kochen mit HBr in Essigsäure; aus Leichtpetroleum-Bzl., F. 102°. (J. chem. Soc., London 1934. 1296—1302. Rangoon, Burma, Univ. College.) CORTE.

**D. H. Peacock** und **B. K. Menon**, *Der Einfluß von Substituenten auf Umkehrung am α-C-Atom*. Früher (vgl. vorst. Ref.) wurde die Vermutung ausgesprochen, daß Ersatz eines Alkylradikals in der Gruppe R(R')CH·COOH durch das Benzylradikal gesteigerte Beweglichkeit am α-H-Atom hervorruft. Es wurde nun beobachtet, daß α-[2-Oxyhydrindyl-(1)]-γ-phenylbuttersäure u. α-[2-Oxyhydrindyl-(1)]-β-p-bromphenylpropionsäure Lactone geben, die durch Alkali unter Umkehrung am α-C-Atom zu stereoisomeren Formen isomerisiert werden. Diese Erscheinung stützt die Annahme, (vgl. l. c.), daß diese Reaktionsfähigkeit auf Elektronenanziehung durch die negative Phenylgruppe beruht, wodurch die Abspaltung des α-H-Atoms als Proton begünstigt wird. Messungen der Racemisationsgeschwindigkeiten der Na-Salze der [p-Brombenzyl]-benzyllessigsäure, [p-Brombenzyl]-butyllessigsäure u. [Benzyl]-butyllessigsäure in alkal. Lsg. bei 100° ergaben, daß die erste Verb. leicht racemisiert wird, während die beiden anderen nur sehr langsam invertiert werden, wodurch ebenfalls die l. c., sowie die von OGG, POLANYI u. WERNER (C. 1934. II. 1606) geäußerten Ansichten bestätigt werden. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53. 762. 1934. Rangoon, Univ. College.) CORTE.

**Paul Baumgarten**, *Über die Kondensation des Homophthalaldehyds zu 2-Phenyl-naphthalindialdehyd-(5,2')*. Vf. u. OLSHAUSEN (C. 1931. I. 3236) hatten angenommen, daß der 2-Phenyl-naphthalindialdehyd-(5,2') (I) bei der l. c. beschriebenen Rk. durch Kondensation von 2 Moll. Homophthalaldehydenolat unter Austritt von 2 NaOH ent-

steht, konnten aber diese Annahme nicht nachprüfen, weil der *Homophthalaldehyd* damals noch unbekannt war. Letzterer ist nun inzwischen von BLOUNT u. ROBINSON (C. 1933. II. 878) in roher Form erhalten worden. Vf. hat den nach dieser Vorschrift dargestellten rohen Aldehyd mit 1%ig. NaOH gekocht; es entstand ein zähes Öl, welches beim Abkühlen krystallin erstarrte u. aus 75%ig. A. (Kohle) reinen I mit allen l. c. beschriebenen Eigg. lieferte. Ausbeute 20%, bezogen auf Hydrindendiol-(1,2). (Ber. dtsch. chem. Ges. 68. 1316—17. 10/7. 1935. Berlin, Univ.) LINDENBAUM.

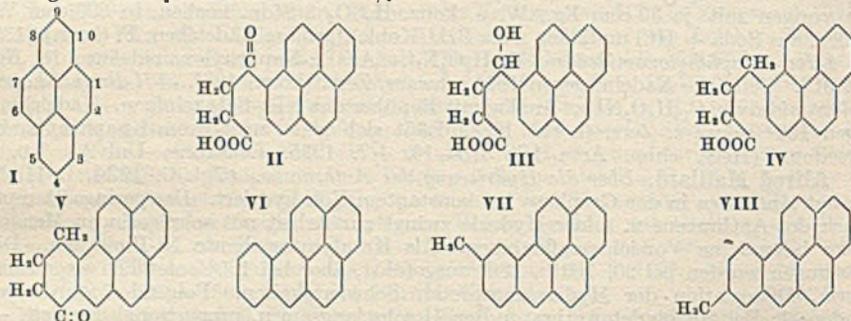
**Henri Goldstein, Rolf Mohr und Theodor Blezinger, Synthese der 4-Jod-1-naphthoesäure.** (Vgl. C. 1931. I. 2052. 1933. I. 422.) Das bekannte 4-Amino-1-naphthonitril wurde durch Diazork. in 4-Jod-1-naphthonitril umgewandelt u. dieses zur Säure hydrolysiert. Um das Verf. zu vereinfachen, wollten Vf. die Darst. des 4-Jod-1-naphthylamins verbessern.  $\alpha$ -Naphthylloxamidsäure wurde zum 4-Jodderiv. jodiert, aber Verss., dieses ohne gleichzeitige Zers. zu hydrolysieren, waren erfolglos. Auch 4-Jod-1-acetaminonaphthalin konnte nicht ohne Zers. verseift werden.

**Versuche.**  $\alpha$ -Naphthylloxamidsäure. 30 g  $\alpha$ -Naphthylamin mit 50 g kryst. Oxalsäure unter Rühren in 1½ Stde. bis auf 145° erhitzen, nach Erkalten mit k. W. ausziehen. — 4-Nitroderiv. 21,5 g der vorigen in 93 ccm HNO<sub>3</sub> (D. 1,4) bei 30—40° einrühren, nach 1 Stde. in W. gießen. — 4-Nitro-1-naphthylamin. Voriges (noch feucht) mit verd. NH<sub>4</sub>OH 15 Min. bei 80° rühren, Filtrat kochen u. verd. NaOH zugeben. — 4-Nitro-1-naphthonitril. 8 g des vorigen in 40 ccm w. Dioxan lösen, 20 ccm w. W. zugeben, schnell abkühlen, unter Rühren 15 ccm konz. HCl u. bei 0° Lsg. von 2,9 g NaNO<sub>2</sub> auf einmal zugeben, auf 10° erwärmen lassen, HNO<sub>2</sub> mit Harnstoff zers., filtrieren u. in K<sub>2</sub>Cu(CN)<sub>4</sub>-Lsg. eintragen, Prod. aus verd. Eg. umlösen. — 4-Amino-1-naphthonitril. Voriges in h. A. lösen, langsam Lsg. von SnCl<sub>2</sub> in konz. HCl zugeben, A. abdest., etwas W. zufügen u. h. filtrieren, Doppelsalz in A. lösen, mit konz. HCl das Hydrochlorid fällen, dieses mit NaOH zers. — 4-Jod-1-naphthonitril, C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>NJ. Voriges in Dioxan-W. wie oben diazotieren, filtrieren, Lsg. von KJ in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugeben u. langsam erwärmen, Prod. aus A. umlösen, zur Analyse mit Dampf, dann für sich dest. Kp.<sub>12</sub> 200°, F. (korr.) 128°. — 4-Jod-1-naphthoesäure, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>J. 5 g des vorigen mit je 30 ccm Eg., W. u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 Stdn. kochen, in 800 ccm W. gießen, aus Soda + HCl umfällen. Aus Bzl. (Kohle) farblose Nadelchen, F. (korr.) 213°. — 4-Jod-1-naphthylloxamidsäure, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NJ. Aus  $\alpha$ -Naphthylloxamidsäure in Eg. mit JCl. Gelbliche Nadeln, gegen 192° schwarz, Zers. (korr.) 198°. — 4-Brom-1-naphthylloxamidsäure, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NBr. Analog mit Br; über das NH<sub>4</sub>-Salz reinigen. Nadelchen, gegen 180° schwarz, Zers. (korr.) 193°. Läßt sich glatt zu 4-Brom-1-naphthylamin verseifen. (Helv. chim. Acta 18. 813—16. 1/7. 1935. Lausanne, Univ.) LB.

**Alfred Maillard, Über die Hydrierung des Anthracens.** (Vgl. C. 1934. I. 1192.) Vf. hat Anthracen in der Gasphase bei konstantem Vol. hydriert. Der geringe Dampfdruck des Anthracens u. seiner Hydride zwingt zur Arbeit mit sehr geringen Mengen u. zu besonderen Vorsichtsmaßnahmen. Als Katalysator diente Ni-Bimsstein. Die Messungen wurden bei 20, 160 u. 180° ausgeführt, aber bei 180° entstehen wegen der therm. Dissoziation der Hydrierungsprodd. Schwierigkeiten. Folgendes wurde gefunden: 1. Bei 20° bindet Anthracen den H sehr langsam u. proportional der Zeit. — 2. Bei 160° bildet sich, wie die Druckkurve erkennen läßt, schnell ein *Tetrahydrid*, dann langsamer ein *Octahydrid*; ein *Dihydrid* erscheint nicht. In einigen Fällen wurde sehr langsam noch mehr H gebunden, aber unter gleichzeitiger therm. Zers. u. Bldg. von CH<sub>4</sub>. — 3. Die Dehydrierung der Hydroanthracene vollzieht sich ohne Schwierigkeiten bei relativ niedrigen Temp. So wird das durch Addition von weniger als 4 H gebildete Prod. leicht bei 160° dehydriert, u. zwar direkt zu Anthracen. Die höher hydrierten Prodd. erleiden gleichzeitig mit der Dehydrierung eine therm. Zers. unter Bldg. von CH<sub>4</sub>. — Im ganzen verhält sich also Anthracen bei der Hydrierung analog dem Naphthalin. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1856—58. 27/5. 1935.) LB.

**Alfred Winterstein, Hellmuth Vetter und Karl Schön, Zur Synthese des krebs-erregenden 3,4-Benzpyrens.** Vf. haben bei der Synthese des 3,4-Benzpyrens [Ortsbezeichnung am Pyren (I) nach SCHOLL, Liebigs Ann. Chem. 394. 121. 124. 161—69] durch Anwendung der chromatograph. Trennungsmethode in 2 Phasen der Synthese, sowie durch einige Verbesserungen gegenüber der von COOK (C. 1933. II. 546, von diesem Autor als 1,2-Benzpyren bezeichnet) angegebenen Vorschrift, die Ausbeute von 2,9% auf 15—18% steigern können (bzgl. einer weiteren Verbesserung vgl. FIESER u. FIESER, C. 1935. II. 364). Nach der verbesserten Vorschrift lassen sich auch die Alkylbernsteinsäuren sehr gut zur Synthese von Alkylhomologen des 3,4-Benzpyrens

verwenden. 2' (bzw. 3')-Methyl-3,4-benzopyren wurde in einer Ausbeute von 18–20% erhalten. Die Kondensation von Pyren mit Bernsteinsäureanhydrid läßt sich prakt. quantitativ durchführen u. das erhaltene Prod. kann, wenn das Nitrobenzol vollständig verjagt wird, ohne weiteres zur Red. verwendet werden. Um die bei der Red. der  $\beta$ -3-Pyrenoylpropionsäure (II) als Nebenprod. entstehende Oxysäure III in das Lacton überzuführen, wurde das Rk.-Prod. 1 Stde. mit 5%ig. HCl gekocht. Die Cyclisierung der Pyrenylbuttersäure (IV) zum Tetrahydrobenzopyrenketon (V) verläuft mit schlechter Ausbeute, wenn die Buttersäure etwas Oxysäure enthält. Durch Behandeln der Red.-Prodd. mit einem Gemisch  $\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{OH-W.}$  löst sich die Pyrenylbuttersäure schon in der Kälte rasch auf, während das Lacton quantitativ zurückbleibt. Bei der Kondensation sehr reiner Pyrenylbuttersäure mit  $\text{SnCl}_4$  unter den im Original sehr ausführlich beschriebenen Bedingungen wurde 4'-Keto-1',2',3',4'-tetrahydro-3,4-benzopyren (V) nach chromatograph. Reinigung in einer Ausbeute von 35–40% d. Th. erhalten. Verss., die Kondensation in einem Gemisch Amylalkohol-Cymol, in dem sich  $\text{ZnCl}_2$  löst, durchzuführen, mißlingen. Kondensation des Pyrenylbuttersäurechlorids mit  $\text{SnCl}_4$ , sowie der Pyrenylbuttersäure in Xylollsg. mit  $\text{SnCl}_4$  ergaben ebenfalls schlechte Ausbeuten. Ob die von COOK angegebene Red. des Ketons mit Na einen günstigen Einfluß auf die Ausbeute der nachfolgenden Se-Dehydrierung hat, konnte nicht entschieden werden. Bei der Schwerlöslichkeit von V in A. wird durch Na nur ein kleiner Teil zum Alkohol reduziert. Dieser kann wahrscheinlich durch Kochen mit S in Chinolin zum 4'-Oxy-3,4-benzopyren reduziert werden. Die Ausbeuten an reinem 3,4-Benzopyren (VI) konnten unter Anwendung der chromatograph. Reinigungsmethode wesentlich verbessert werden. Theoret. können bei der Kondensation von Pyren mit Monomethylbernsteinsäureanhydrid 2 isomere Verb. VII u. VIII auftreten, von denen möglicherweise bei der Kondensation das eine Isomere in bevorzugter Weise entsteht. Auffallenderweise verlief die Synthese von VII (bzw. VIII) in 2 Stufen wesentlich besser als die von VI. Die Red. der Methylpyrenoylpropionsäure zur Methylpyrenylbuttersäure verlief quantitativ, eine Bldg. von Oxysäure konnte nicht beobachtet werden. Ferner gab die Cyclisierung mit  $\text{SnCl}_4$  Ausbeuten von 80% d. Th.



Versuche.  $\beta$ -3-Pyrenoylpropionsäure (II), aus Bernsteinäureanhydrid in wasserfreiem Bzl. beim Eintragen (unter starker Kühlung) von  $\text{AlCl}_3$  u. anschließend Pyren. Ausbeute an Rohprod. 96% d. Th. Reinigung durch Lösen in verd. alkoh. KOH, Kochen mit Carboraffin u. Fällen der h. Lsg. mit sd. Eg. —  $\gamma$ -3-Pyrenylbuttersäure (IV), aus II beim Kochen mit Zn-Staub in wss.  $\text{NaOH-NH}_3$ . Ausbeute 73–79% d. Th. — 4'-Keto-1',2',3',4'-tetrahydro-3,4-benzopyren (V), aus IV mit  $\text{SnCl}_4$  bei 125–130°; F. der chromatograph. gereinigten Verb. 180° (korr. BERL). Ausbeute 37,3% d. Th. — 1',2',3',4'-Tetrahydro-3,4-benzopyren,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ , aus V in Eg. beim Versetzen mit amalgamierten Zn-Spänen u. konz. HCl (in Portionen); aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  nach chromatograph. Reinigung weiße Nadeln, F. 135°. — 3,4-Benzopyren, aus vorigem beim Kochen mit S in Chinolin; nach chromatograph. Reinigung, F. 176°. —  $\alpha$ - (bzw.  $\beta$ )-Methyl- $\beta$ -3-pyrenoylpropionsäure,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , durch Kondensation von Pyren mit Methylbernsteinsäureanhydrid; aus Aceton u. A., F. 204–205° (korr., BERL). —  $\alpha$ ( $\beta$ )-Methyl- $\gamma$ -3-pyrenylbuttersäure,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , aus Eg. u. Aceton, F. 176° (korr., BERL). — 2' (bzw. 3')-Methyl-4'-keto-1',2',3',4'-tetrahydro-3,4-benzopyren,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$ , aus vorigem mit  $\text{SnCl}_4$ ; F. 176 bis 177° (korr., BERL). — 2' (bzw. 3')-Methyl-3,4-benzopyren,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}$ , aus vorigem durch Dehydrierung mit S; nach chromatograph. Reinigung, F. 143–144° (korr., BERL); unterscheidet sich weder in Krystallform, noch in seiner Farbe von 3,4-Benzopyren

u. besitzt wie dieses eine scharfe Absorptionsbande bei 405 m $\mu$  (Bzl.). — Bzgl. Einzelheiten der sehr ausführlich beschriebenen Vers.-Bedingungen muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1079—85. 12/6. 1935. Heidelberg, K.-W.-I. für mediz. Forsch.)

CORTE.

**Wesley G. Lowe** und **Cliff S. Hamilton**, *Den Furanring enthaltende Arsenikalien*. Die Darst. von den Furanring enthaltenden Arsenverbb. mit Hilfe der BARTSchen Rk. aus 2-Aminofuran ist nicht möglich, da diese Verb. bislang nicht isoliert werden konnte, doch gelang ihre Darst. aus den Furan-Hg-Verbb. (vgl. GILMAN u. WRIGHT, C. 1933. II. 3850). Die Isolierung dieser unstabilen Verbb. wurde erschwert durch die Leichtigkeit, mit der sie unter Bldg. aliph. Arsenverbb. Ringsprengung erleiden, durch die Leichtigkeit der Sprengung der C-As-Bindung zu Furan u. anorgan. As-Verbb. u. schließlich durch ihre Neigung zu Verharzung beim Arbeiten mit überschüssigem AsCl<sub>3</sub>. So erleidet die aus 2,5-Dichlormercurifuran u. AsCl<sub>3</sub> erhaltene Verb. bei der Hydrolyse Ringsprengung, während ein analoges Verh. bei den aus 2-Chlormercurifuran dargestellten Verbb. nicht beobachtet wurde. Einw. von AsCl<sub>3</sub> auf 2-Chlormercurifuran in der Hitze führt zu Verharzung, doch verläuft die Rk. beim Arbeiten in benzol. Lsg. ohne Zers. u. die erhaltenen Verbb. sind durch Dest. bei 1,0—0,1 mm, wenn auch mit großem Verlust infolge Verharzung, rein zu erhalten. Mit h. W. oder A. erleiden Furyldichlorarsin u. Difurylchlorarsin Sprengung der C-As-Bindung; Trifurylarsin ist stabiler, doch wird auch hier die C-As-Bindung leichter aufgespalten als beim Triphenylarsin. Mit HgCl<sub>2</sub> liefert Trifurylarsin nicht analog dem Triphenylarsin eine Additionsverb., sondern 2-Chlormercurifuran, u. Jodierung führt zum 2-Jodfuran, während aus Triphenylarsin unter gleichen Bedingungen Triphenyltetraiodarsin entsteht. Mit H<sub>2</sub>S liefern Furyldichlorarsin u. Difurylchlorarsin die entsprechenden Sulfide, die ebenso instabil wie die Furylchlorarsine sind. Die ungewöhnliche Aktivität der C-As-Bindung steht in Übereinstimmung mit der leichten Decarboxylierung der Furansäure, der leichten Mercurierbarkeit des Furans, dem Verh. des Diphenyldifurylbleis u. der überaromat. Natur des Furans. Der zur Fraktionierung der Arsenikalien verwendete App. wird beschrieben.

Versuche. *Furyldichlorarsin*, (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)AsCl<sub>2</sub>, aus 2-Chlormercurifuran (147 g) u. AsCl<sub>3</sub> (66 g) in Bzl. (200 ccm) durch 4-std. Erhitzen, Abdestillieren des Bzl. u. AsCl<sub>3</sub> u. Überdestillieren der Verb. bei 120°,  $d_{25}^{25} = 1,930$ ; wird an der Luft grün u. verharzt, mit h. W.: Furan. — *Difurylchlorarsin*, (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>AsCl, durch Dest. des Rückstandes des vorigen bei 120°,  $d_{25}^{25} = 1,717$ ; wird an der Luft hellgrün, mit h. W. u. A. weniger schnell Furan. — *Trifurylarsin*, (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>As, durch Erhöhung der Dest.-Temp. auf 160°, Reinigung durch W.-Dampfdest., Platten vom F. 35°. — *Furylarsinsulfid*, (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)AsS, aus Furyldichlorarsin mit H<sub>2</sub>S in A., F. 125° (Zers.); mit h. 1-n. NaOH Furan. — *Tetrafuryldiarsinsulfid*, [(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>As]<sub>2</sub>S, aus Difurylchlorarsin wie voriges, hellgelbes Öl,  $d_{25}^{25} = 1,583$ ; bei der W.-Dampfdest. Spaltung zu Furan, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> u. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — *2-Chlormercurifuran aus Trifurylarsin*, mit HgCl<sub>2</sub> beim Kochen in wss. A. — *Durch Jodierung von Trifurylarsin* in Ä.: 2-Jodfuran; aus diesem durch Mercurierung 5-Jod-2-chlormercurifuran, F. 169°. — *2,5-Furyldiarsintetrachlorid*, aus 2,5-Dichlormercurifuran u. AsCl<sub>3</sub>; nicht isolierbar, nachgewiesen durch Jodierung des Rk.-Prod. u. Bldg. von 2,5-Dijodfuran bei der W.-Dampfdest. des Jodierungsprod. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1081—83. 7/6. 1935. Lincoln, Univ. of Nebraska.)

SCHICKE.

**R. Paul**, *Stabilität des Tetrahydrofuranringes*. III. *Mechanismus der Umlagerungen, welche die Sprengung dieses Ringes in den Tetrahydrofurfurylderivaten begleiten*. Darstellung des *Penten-(4)-ols-(1)*. (II. vgl. C. 1934. II. 61.) Die verschiedenen Arten der Sprengung des Tetrahydrofuranringes bei den Tetrahydrofurfurylderiv., C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O·CH<sub>2</sub>X, mit positivem u. negativem X werden mittels der Elektronentheorie von PRÉVOST u. KIRRMANN (C. 1932. I. 2156 u. früher) erklärt. Besonders ausführlich wird die Bldg. des Dihydropyrans durch Dehydratisierung des Tetrahydrofurfurylalkohols (II. Mitt.) erörtert. Es muß auf das Original verwiesen werden. — Das früher (I. Mitt.) durch therm. Isomerisierung des Tetrahydrofurfuryl-MgBr erhaltene *Penten-(4)-ol-(1)* läßt sich vorteilhafter durch Einw. von Na auf das Bromid darstellen. 5 g Na-Scheibchen mit absol. Ä. bedecken, unter Kühlung äth. Lsg. von 16,5 g Tetrahydrofurfurylbromid eintragen, schließlich 1 Stde. kochen, vorsichtig mit Eiswasser zers., Öl abdekantieren, über BaO trocknen, zentrifugieren u. dest. Kp. 138—139°. Ausbeute 5,2 g = 60%. Mit dem Chlorid ist die Rk. weniger lebhaft, aber die Ausbeute trotzdem noch 50%. — Das früher (I. Mitt.) durch Einw. von KOH auf Tetrahydrofurfurylbromid erhaltene *1,4-Oxidopenten-(4)* kann auch mittels NH<sub>2</sub>Na dargestellt werden. 12 g NH<sub>2</sub>Na mit

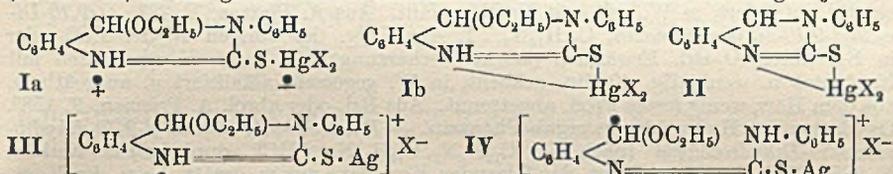
30 cem Xylol fein verreiben, allmählich 33 g Bromid zugeben, alles bis 140° abdest., Destillat rektifizieren. Man erhält 4 g von Kp. 82—83°. Hydrolyse mit n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergibt *Pentanol-(1)-on-(4)*; *Semicarbazon*, F. 167—168° (nicht 155—157°, wie früher angegeben). Das Hydrolysenprod. gibt jedoch schwache Rosafärbung mit SCHIFF'schem Reagens; es ließ sich colorimetr. zeigen, daß obiges 1,4-Oxidopenten-(4) ca. 0,8% *Dihydropyran* enthält. — 1,4-Oxidopenten-(4) wird teilweise zum Dihydropyran isomerisiert, wenn man es im N-Strom über auf 380° erhitztes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leitet. (Bull. Soc. chim. France [5] 2. 745—54. 1220. Juli 1935. Fac. libre des Sciences d'Angers.) Lb.

Alvin W. Singer und S. M. Mc Elvain, *Relative Reaktionsfähigkeiten einiger 2- und 2,6-substituierter Piperidine*. Bei der Darst. von Piperidinoalkylbenzoaten aus Chloralkylbenzoaten u. substituierten Piperidinen fand McELVAIN (C. 1928. I. 352), daß 2-substituierte Piperidine langsamer reagieren als Piperidin selbst u. als die 3-substituierten Verb. Vf. untersuchen daher das Verh. einiger 2- u. 2,6-substituierter Piperidine gegen n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br bei 150—155°. Hierbei zeigte sich, daß 2-ständiges CH<sub>3</sub> die Rk.-Fähigkeit des Piperidins ebenso stark herabsetzt wie die größeren Gruppen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·C·H<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; bei 2,6-Substitution ist CH<sub>3</sub> noch wirksamer; von den untersuchten Verb. hat 2,6-Dimethylpiperidin die kleinste, 2-Methyl-6-phenylpiperidin die zweitkleinste Rk.-Fähigkeit. — Die substituierten Piperidine wurden durch katalyt. Red. der entsprechenden Pyridine dargestellt, die Phenyläthylpiperidine aus den Styrylpiperidinen. D. ist D.<sup>25</sup>, n ist n<sub>D</sub><sup>25</sup>. U. = Umsatz bei Einw. von 1 Mol n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br auf 2 Mol Amin in Lg. bei 150—155° in 12 Stdn., ermittelt durch Best. des entstandenen sekundären Aminhydrobromids. *2-Methylpiperidin*, Kp. 117—119°, D. 0,8341, n = 1,4426, U. 96%. *2-Benzylpiperidin*, Kp.<sub>738</sub> 268—269°, D. 0,9660, n = 1,5272, U. 95,7%. *2-β-Phenyläthylpiperidin*, Kp.<sub>6</sub> 131—132°, D. 0,9540, n = 1,5213, U. 92,1%. *2-Carbäthoxypiperidin*, Kp.<sub>11</sub> 93—94°, D. 1,0065, n = 1,4547, U. 91,1%. *2,6-Dimethylpiperidin*, Kp.<sub>732</sub> 127—129°, D. 0,8158, n = 1,4366, U. 37,6%, in 24 u. 48 Stdn. 52,6 u. 65,2%. *2,6-Diphenylpiperidin*, Kp.<sub>10</sub> 193—194°, D. 0,9507, n = 1,5168, U. 49%, in 24 Stdn. 67,4%. *2,6-Di-β-phenyläthylpiperidin* C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>N, Kp.<sub>11</sub> 238—239° (SHAW, J. chem. Soc. London 125 [1923] 2364, gibt Kp.<sub>20</sub> 290 bis 295° an), D. 1,0063, n = 1,5587, U. 64,9%, in 48 Stdn. 72,0%. *2,6-Dicarbäthoxypiperidin* C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>11</sub> 155—156°, D. 1,0748, n = 1,4581, U. 58,9%, in 24 Stdn. 72,3%. *2-Methyl-6-phenylpiperidin*, Kp.<sub>12</sub> 112—114°, D. 0,9096, n = 1,4882, U. 43,6, in 24 Stdn. 62,7%. — *Picolinsäure*, aus α-Picolin u. KMnO<sub>4</sub> in W. auf dem W.-Bad. HCl-Salz, Krystalle aus A. + Ä., F. 210—212°. *Pyridin-2,6-dicarbonensäure*, analog aus 2,6-Dimethylpyridin, F. 227—228°. *Diäthylester* C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, durch Umsetzung der Säure mit SOCl<sub>2</sub> u. Kochen des Rk.-Prod. mit absol. A. F. 43—44°, Kp.<sub>12</sub> 188—188,5°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1135—37. 7/6. 1935. Madison, Univ. of Wisconsin.) Og.

Konomu Matsumura, *Kondensation zwischen Formaldehyd und Monoketonen*. II. (I. vgl. C. 1931. II. 243.) Vf. hat weitere Verss. mit *p*-Aminoaacetophenon (I), 4- u. 4'-[Dimethylamino]-desoxybenzoin (II u. III) u. 5-Propionyl-8-oxychinolin (IV) ausgeführt. 1 g Aminoketon wurde mit 6—10 cem 40%ig. Formalin 2—3 Stdn. unter Rückfluß auf W.-Bad erhitzt, CH<sub>2</sub>O durch Verdampfen möglichst entfernt, mit W. verd. Im Falle II u. III wurden 10 cem Pyridin als Lösungsm. zugefügt. — Aus I: 1. *p*-[Methylenamino]-ω-[oxymethyl]-acetophenon, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>2</sub>:N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH, aus A. farblose Prismen, F. 218—219°; *Acetylderiv.*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, aus Ä. Nadeln, F. 167°. 2. Aus dem alkoh. Filtrat des vorigen *p*-[Methylenamino]-acetophenon, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON, aus A. farblose Nadeln, F. 192—193°. — Aus II: 4-[Dimethylamino]-7'-[oxymethyl]-desoxybenzoin, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·CH(CH<sub>2</sub>·OH)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus W. farblose Nadeln, F. 132—133°. *Benzoylderiv.*, C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, aus A. Prismen, F. 176—177°. Beide Verb. liefern mit sd. alkoh. KOH (2 Stdn.) hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol), F. 252°; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. rot, bei Verdünnen mit W. violett. — Aus III: 4'-[Dimethylamino]-7'-[oxymethyl]-desoxybenzoin, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH(CH<sub>2</sub>·OH)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aus W. gelbe Nadeln, F. 110—111°. *Benzoylderiv.*, C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, aus A. gelbe Prismen, F. 135—136°. — Aus IV: ω-Methylenbis-[5-propionyl-8-oxychinolin], C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> = HO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N·CO·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N·OH, aus Nitrobenzol farblose Platten, F. 266 bis 267°. *Hydrochlorid*, C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 1,5 HCl, 5 H<sub>2</sub>O, aus 10%ig. HCl orangene Nadeln; gibt bei 150—160° HCl ab; wird durch W. hydrolysiert. *Monoxim*, C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus Nitrobenzol farblose Platten, F. 246—248° (Zers.). *Dioxim*, C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Nitrobenzol farblose Prismen, F. 266—267° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 57. 496—97. März 1935. Tokio, KITASATO-Inst.) LINDENBAUM.

Edw. Vopicka und N. A. Lange, *Chinazoline*. VII. Die Umsetzung von 2,4-Dichlorchinazolin in Alkohol mit Ammoniak und mit Methylamin. (VI. vgl. C. 1933. II. 550.) 2,4-Dichlorchinazolin gibt mit alkoh. NH<sub>3</sub> bei 150° 2,4-Diaminochinazolin, mit Methylamin das entsprechende Methylderiv. Beide Diamine sind einsäurige Basen. — Alle F.F. sind kor. 2,4-Diaminochinazolin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, Krystalle aus A., F. 259°. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub> + HCl, Nadeln, F. 308°. 2 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Nadeln aus W., F. 330°. Acetat, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, Krystalle aus A., F. 208°. Nitrat, F. 280°. Oxalat, F. 274°. Pikrat, F. 304° (Zers.). — 2,4-Bismethylaminochinazolin, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, Krystalle aus Chlf., F. 120°. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> + HCl, Nadeln aus A., F. 312°. Pikrat, F. 232°. — 2,4-Bisacetaminochinazolin, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus 2,4-Diaminochinazolin, Acetanhydrid u. Na-Acetat. Krystalle aus A., F. 230°. (J. Amer. chem. Soc. 57. 1068—70. 7/6. 1935. Cleveland, Ohio, Case School of Applied Science.) OSTERTAG.

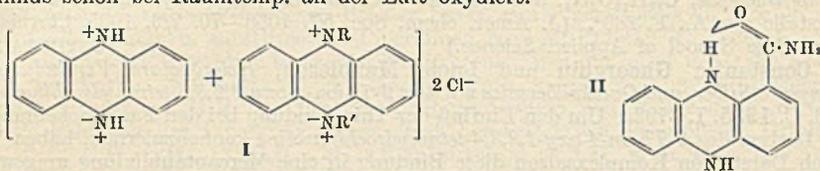
Constantin Gheorghiu und Lucie Manolescu, *Heteropolare Verbindungen: Komplexe Silber- und Quecksilbersalze mit dem 2-Thion-4-oxy-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin*. (Vgl. C. 1935. I. 3792.) Um den Einfluß der Thionbindung bei den Farberscheinungen der Derivv. des 2-Thion-4-oxy-1,2,3,4-tetrahydrochinazolins kennenzulernen, haben Vff. durch Darst. von Komplexsalzen diese Bindung in eine Mercaptanbindung umgewandelt. — Die mit Mercurihalogeniden erhaltenen farblosen Komplexe geben in der Wärme zuerst gelbe Lsgg. u. schließlich unter Abspaltung von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH gelbe, unl., hochschm. Prodd. Berücksichtigt man die Neigung des Hg, komplexe Anionen vom Typus HgX<sub>2</sub> zu bilden, so kann man diesen Komplexen die Struktur eines intramolekularen Salzes (Ia oder Ib) u. den gelben Prodd. die Struktur II zuschreiben. — Mit AgNO<sub>3</sub> erhält



man ein farbloses Komplexsalz, welches in der Wärme keine gefärbten Lsgg. gibt. In A. suspendiert, löst es sich in konz. HCl mit roter Farbe u. unter Abspaltung von HNO<sub>3</sub>; diese Lsg. gibt auf Zusatz von W. ein schwach rosafarbiges Chlorid, welches bei 100° rot wird u. bleibt. In gleicher Weise erhält man mit HClO<sub>4</sub> unter HNO<sub>3</sub>-Abspaltung ein zuerst schwach gelbes, dann oranges Perchlorat. Der AgNO<sub>3</sub>-Komplex, das rosafarbige Chlorid u. das gelbliche Perchlorat sind komplexe Ammoniumsalze (III, X = NO<sub>3</sub>, Cl, ClO<sub>4</sub>), während das rote Chlorid, das orangene Perchlorat u. das rote Sulfat Carbeniumsalze (IV, X = Cl, ClO<sub>4</sub>, HSO<sub>4</sub>) sind. — Obwohl die Thionbindung ganz allein ein Chromophor darstellen kann, hat sie hier eine positive auxochrome Wrkg., d. h. sie begünstigt die Bldg. eines gefärbten Kations. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. 78—80. 1/7. 1935.) LINDENBAUM.

George R. Clemo und Henry Mc Ilwain, *Synthesen und molekulare Komplexe in der Phenazinreihe*. II. (I. vgl. C. 1935. I. 2371.) Vff. haben sich bemüht, die Zentren der Komplexbldg. in der Phenazinreihe durch Variierung der Komponenten herauszufinden. In dieser Reihe scheinen 2 bestimmte Typen von Molekülverb. zu existieren: 1. Die echten Phenazhydrine, gebildet aus einem Phenazin u. einem 9,10-Dihydrophenazin; dieselben sind wl. in A. oder PAe., grün bis purpurn u. bilden grüne Dihydrochloride. 2. Komplexe aus Phenazinen u. primären oder sekundären aromat. Aminen; diese sind leichter l., orangrot u. bilden keine Hydrochloride. Daß die Bldg. von komplexen Hydrochloriden für die Phenazhydrine spezif. ist, versteht man, wenn man denselben die Ionenformel I (R u. R' = H) zuschreibt. Diese wird durch das Verh. der N-methylierten Dihydrophenazine gestützt. Weder 9-Methyl- noch 9,10-Dimethyl-9,10-dihydrophenazin bildet mit Phenazin einen Komplex, ganz entsprechend der für die Phenazhydrine vorgeschlagenen Formel (I. Mitt.), aber beide bilden komplexe Hydrochloride (I, R = H, R' = CH<sub>3</sub>; R u. R' = CH<sub>3</sub>). — Daß die N-ständigen H-Atome für die Komplexbldg. wesentlich sind, ergibt sich aus der 2. Klasse von Molekülverb. Phenazin bildet mit Diphenylamin einen lockeren Komplex 1:2 Moll., aber nicht mit Methylphenylamin, ferner mit o-Phenylendiamin einen Komplex 1:1, aber mit N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin unerwarteter Weise keine Verb.; bei letzterem liegen vielleicht die H-Atome auf verschiedenen Seiten der Benzolringebene. Auch mit m-Phenylendiamin wird ein 1:1-Komplex, dagegen mit p-Phenylendiamin ein 1:2-

Komplex gebildet. — 1,2,3,4-Tetrahydrophenazin verbindet sich nicht mit Dihydrophenazin u. das neu dargestellte 1,2,3,4,9,10,11,12-Octahydrophenazin nicht mit Phenazin. Tetra- u. Octahydrophenazin bilden weder miteinander noch mit  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  einen Komplex, woraus folgt, daß auch der Benzolkern eine spezif. Rolle spielt. — KÖGL u. TÖNNIS (C. 1932. II. 2972) haben dem reduzierten Kern des Phenazhydrins Chlororaphin die 10,13-Dihydroform zugeschrieben, weil Chlororaphin nur 3 akt. H-Atome (nicht 4) enthält. Vff. nehmen dagegen an, daß diese Abweichung auf der Koordination in Formel II beruht. Diese erklärt auch die relative Beständigkeit des Chlororaphins gegen Oxydation, wogegen sich das entsprechende Phenazhydrin des  $\beta$ -Amids schon bei Raumtemp. an der Luft oxydiert.

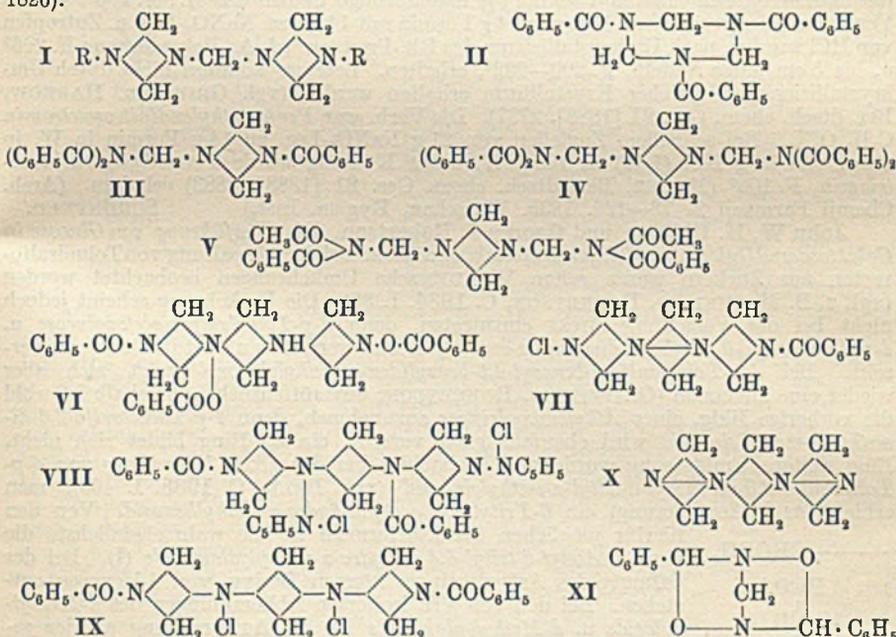


Versuche. Phenazin-9-Methyl-9,10-dihydrophenazin-Dihydrochlorid (nach I),  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , 2 HCl. Komponenten in möglichst wenig A. gel., gesätt. alkoh. HCl u. A. zugegeben. Aus A. grüne Nadeln, F. ca. 225° (Zers.). — 9,10-Dimethyl-2,3,9,10-tetrahydrophenazin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Cyclohexandion-(1,2) u. N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin in konz. HCl-W. (1:3 Voll.) 5 Min. gekocht, schnell abgekühlt, Hydrochlorid abfiltriert, in W. gel., mit NaOH gefällt. Aus A. Platten, F. 78°. — 9,10-Dimethyl-9,10-dihydrophenazin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ . 1. Aus Lsgg. des vorigen an der Luft oder in Eg. durch  $\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen (starke Verharzung). 2. Vorst. Komponenten mit Na-Acetat u. wenig Eg. 40 Min. gekocht, in W. gegossen, alkalisiert u. ausgeäthert, aus dem Harz wenig festes Prod. abgetrennt. Aus Bzl. oder absol. A. Prismen, F. 153°. Oxydation des Hydrochlorids ergab Phenazin. — Phenazin-9,10-Dimethyl-9,10-dihydrophenazin-Dihydrochlorid (nach I),  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ , 2 HCl, dunkelgrüne Nadeln, F. 225—230° (Zers.). — Darst. der folgenden Komplexe aus w. gesätt. Lsgg. der Komponenten in geeigneten Solvenzien oder Gemischen dieser. Phenazin-o-Phenylendiamin,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ , aus A. orangene Prismen, F. 153°. Phenazin-m-Phenylendiamin,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ , aus A. orangene Prismen, F. 143°. Phenazin-p-Phenylendiamin,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ , 2  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ , aus A.-PAe. rote Prismen, F. 133°. Phenazin-Diphenylamin,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ , 2  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ , aus A. orangene Platten, F. 57—58°. — 1,2,3,4,9,10,11,12-Octahydrophenazin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . 1,2,3,4-Tetrahydrophenazin in A. mit Na-Amalgam 24 Std. gekocht u. bis zur Krystallisation eingeengt. Aus A. Platten, F. 150°. In saurer Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  tief purpurn. — 2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrophenazin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2$ . Aus 1-Methylcyclohexandion-(3,4) (WALLACH, C. 1924. II. 1089), o-Phenylendiamin u. Na-Acetat in Eg. (vgl. I. Mitt.). Kp.<sub>0,1</sub> 147°, hellgelbes Öl. — 2-Methyl-5,6,7,8-tetrahydrophenazin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Ebenso aus Cyclohexandion-(1,2) u. 3,4-Diaminotoluol. Aus PAe. gelbe Prismen, F. 78°. — 2-Methylphenazin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Aus den beiden vorigen mit J in sd. Eg. (vgl. I. Mitt.). Aus PAe. hellgelbe Nadeln, F. 117°. — Phenazin-2-carbonsäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus vorigem mit  $\text{CrO}_3$  in sd. Eg. Aus Aceton gelbe Nadeln, F. 292°; vgl. KÖGL u. TÖNNIS (l. c.). Das Amid wird durch Zn in sd. W. nicht zum Phenazhydrin reduziert (entgegen dem 1-Amid). (J. chem. Soc. London 1935. 738—41. Juni. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.)

LINDENBAUM.

Mieczysław Dominikiewicz, Studien über die Struktur des Hexamethylentetramins. Die Unters.-Ergebnisse, welche DUDEN u. SCHARF (Liebigs Ann. Chem. 288 [1895]. 247) zur Aufstellung der tetraedr. Formel des Formins (Hexamethylentetramin) geführt haben, berechtigen keinesfalls zur Annahme des Trimethylentriaminringes als fundamentalen Mol.-Bestandteil. Die Ringstruktur der durch Abbau des Formins erhaltenen Trimethylentriaminderiv. konnte niemals experimentell festgestellt werden. Es wird bewiesen, daß diese Deriv. ganz verschieden formuliert werden können, ohne daß die Ringstruktur anerkannt werden müßte. Für ein neues, aus Formin hergestelltes Diacetylderiv. des Pentamethylentetramins (F. 187—188°) wurde die Strukturformel I gefunden. Eine analoge Dibenzoylverb. wurde nicht erhalten, da weitere Benzoylierung zu einem Tribenzoylderiv. stattfindet, für welche DUDEN u. SCHARF die ungenügend begründete Ringstruktur II annahmen; die Verb. wäre demnach ein Kondensationsprod. von 3  $\text{CH}_2\text{O}$  mit 3 Benzamidmol. Demgegenüber wurde festgestellt, daß sich das bildende Benzamid mit  $\text{CH}_2\text{O}$  nur zu Methylendibenzamid,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH})_2\text{CH}_2$ , konden-

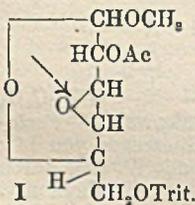
sirt. Das Trimethyltribenzoyltriamin hat daher die Struktur III. Ein zweites Prod. der Benzoylierung des Formins in wss. Lsg. bildet die Verb. IV, d. h. Dimethylen-*N,N'*-bis-(methylendibenzoylamin)-diamin (F. 267—268°). Diese Verb. wird über das Pentamethylendibenzoyltetramin gebildet, was dadurch bewiesen wurde, daß bei der Benzoylierung des Pentamethylendiacyltetramins eine Verb. der Formel V = Dimethylen-*N,N'*-bis-(methylenacetylbenzoylamin)-diamin, F. 256°, entsteht. Es wurde somit bewiesen, daß ringförmige Tetramethyltetraminderivv. nicht existieren können, woraus hervorgeht, daß eine Ansammlung von 4 Atomen des dreiwertigen N in einem u. demselben Tetramethylensystem nicht möglich ist. Als drittes Rk.-Prod. wurde ein Additionsprod. von 3 Benzoesäuremoll. an Formin der Formel VI isoliert, d. h. Hexamethylentetraminbenzoyldibenzoat, F. 218—219°. Bei Benzoylierung des Formins in Chlf. in Ggw. von Pyridin wurde Chlorbenzoylformin (VII), F. 188—189°, erhalten, u. außerdem das Additionsprod. von 2 Moll. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl u. 2 Moll. Pyridin, das Dichlorpyridindibenzoylformin (VIII), isoliert, woraus hervorgeht, daß in der Rk. auch Dichlor-dibenzoylformin, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>, gebildet wird. Dieses u. die daraus entstehende Dipyridinverb. können unzweifelhaft auch vorübergehend in isomerer, noch weniger stabiler Form (IX) entstehen. Auf Grund dieser u. der weiteren, im Vers.-Teil referierten Befunde wird dem Formin die Strukturformel X zugeschrieben. Die Formel stimmt, räumlich aufgefaßt, mit der Struktur des Raumgitters von Formin (DICKINSON u. RAYMONT, J. Amer. chem. Soc. 45 [1923]. 22; MARK, Ber. dtsh. chem. Ges. 57 [1924]. 1820).



Versuche. (Mitarbeitet von M. Kijewska u. M. Krakowski.) *Pentamethylendiacyltetramin*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (analog I), durch allmähliches Eintragen von 14 g Formin in 10,5 g Acetanhydrid in 150 cem absol. Ä. unter Kühlung mit W. oder durch Zutropfen des Acetanhydrids in Ä. zur Ä.-Suspension des Formins unter Rühren usw. Die ausgeschiedenen Krystalle verwandeln sich beim Filtrieren in eine homogene, halbttransparente M., bestehend aus dem Rk.-Prod. u. unverändertem Formin. Aus dem Filtrat krystallisiert über Nacht die reine Verb. in Form transparenter Säulen, F. 186 bis 187°; zers. sich beim Kochen mit HCl zu Essigsäure, CH<sub>3</sub>O u. NH<sub>3</sub>; ll. in W.; Mol.-Gew. in Bzl. 227 (ber. 212). — Bei Einw. von 2 Moll. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl auf 14 g Formin in 50 cem W. in Ggw. von 8 g NaOH in 40 cem W. innerhalb 8—12° bildeten sich zwei krystallin. Verbb., welche durch fraktionierte Krystallisation aus A. getrennt werden konnten. Es waren dies: 1. *Trimethyltribenzoyltriamin* (III); glänzende Krystalle, bleiben bei Berührung haften infolge Elektrisierung; F. 220—221°, unl. in W.; l. in

konz.  $H_2SO_4$ ; zers. sich nach Verdünnen u. Kochen zu  $CH_2O$ , Benzoesäure usw.; die ganz reine Verb. hat den F. 218—219°. 2. *Dimethylen-*N,N'*-bis-(methylendibenzoylamin)-diamin* (IV); weißes krystallin. Pulver, F. 267—268°; verhält sich chem. wie die Verb. III. Bei Zutropfenlassen von 6 Moll.  $C_6H_5COCl$  zu Formin in wss. NaOH bildete sich überdies *Benzoylformindibenzoat* (VI),  $C_{27}H_{28}N_4O_5$ , Nadeln, F. 187—188°. — Benzoylierung in Ggw. von Pyridin: 14 g Formin wurden in Chlf. gel., mit 32 g Pyridin versetzt u. 29 g  $C_6H_5COCl$  zutropft unter Rühren. Bei Zutropfen des Filtrats zu trockenem Ä. fällt *Dibenzoyldichlorpyridinformin*,  $C_{30}H_{32}O_2N_6Cl_2$  (VIII), aus; weißer Nd., verwandelt sich in der Wärme in eine halbsteife M. Die verbliebene Chlf.-Lsg. scheidet mit der Zeit einen Nd. aus, der sich teilweise in Ä. löst. Das Filtrat scheidet zweierlei Krystalle aus: einseitig zugespitzte Nadeln u. asymm. Polyeder. Die Nadeln, F. 185° (Zers.), stellen *Forminhydrochlorid* dar. Die andere Krystallart, F. 189—190°, ist ident. mit *Chlorbenzoylformin* (VII). Der in Ä. wl. Teil des ursprünglichen Rk.-Prod. bildet Krystalltafeln, F. 235—236°, u. ist ident. mit *Dimethylen-(*N*-methylendibenzoyl-amino-*N'*-methylbenzoylamino)-diamin*,  $C_{25}H_{24}O_3N_4$ . Bei Benzoylierung in Ggw. von Pyridin bildet sich außerdem stets noch *Methylendibenzamid*, F. 216—217°. — Bei Benzoylierung von 14 g Formin in Chlf.-Lsg. in Ggw. von 23 g Sodapulver mit 56 g  $C_6H_5COCl$  bildet sich die auch bei Benzoylierung in W. erhaltene Verb. vom F. 218 bis 219° u. *Methylendibenzamid* (XI). — Bei Zutropfen von 11,5 g  $C_6H_5COCl$  zu 8,5 g Pentamethylendiacyltetramin in W. + NaOH bildete sich *Dimethylen-*N,N'*-bis-(methylenacetyldibenzoylamin)-diamin* (V); nadelförmige Säulen aus Ä.; F. 256°. — Bei Versetzen einer gesätt. wss. Lsg. von 14 g Formin mit 14 g wss.  $NaNO_2$ -Lsg. u. Zutropfen von HCl wurden, nach Umkrystallisieren des Rk.-Prod. aus sd. Ä., Polyeder vom F. 206° u. bis 5 cm lange Nadeln, F. 200—202°, erhalten. Letztere konnten nicht durch Umkrystallisieren in gleicher Krystallform erhalten werden (vgl. GRIESS u. HARROW, Ber. dtsh. chem. Ges. 21 [1888]. 2737). Die Verb. war *Pentamethylendinitrosotetramin*  $C_5H_{10}O_2N_6$ . Bei schnellem Zugießen von 21 g  $NaNO_2$ -Lsg. zu 14 g Formin in W. in Ggw. von 34 g HCl (1,19) in 100 g W. unter Kühlung wurde *Trimethyltrinitrosotetramin*, F. 106° (MAYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 21 [1888]. 2883) erhalten. (Arch. Chemji Farmaceuti 2. 78—129. 1935. Warschau, Hygien. Inst.) SCHÖNFELD.

**John W. H. Oldham und George J. Robertson, Die Überführung von Glucose in Galaktose und Gulose durch einfache optische Inversion.** Bei der Abspaltung von Toluolsulfo-*resten* aus Zuckern waren schon WALDENSche Umkehrungen beobachtet worden (vgl. z. B. MATHERS u. ROBERTSON, C. 1934. I. 36). Die Umkehrung scheint jedoch nicht bei der Verseifung direkt einzutreten, denn *3-p-Toluolsulfo-diacetonglucose* u. *4-p-Toluolsulfo-6-trityl-2,3-dimethyl- $\alpha$ -methylglucosid* werden quantitativ n. verseift. Bei *2-p-Toluolsulfo-3-benzoyl-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methylglucosid* zeigt sich aber wieder eine Inversion (GRIFFITH u. ROBERTSON, unveröffentlicht). Deshalb ist wohl die vorherige Bldg. eines *Athylenoxydringes* anzunehmen, denn *4-p-Toluolsulfo-2,3-dimethyl- $\alpha$ -methylglucosid* wird ebenfalls glatt verseift, ein 4,6-Ring bildet sich nicht. Eine weitere Umlagerung wurde nun beobachtet bei der alkal. Verseifung von *4-p-Toluolsulfo-2,3-dibenzoyl-6-trityl- $\alpha$ -methylglucosid* (vgl. BELL, C. 1935. I. 400), man erhielt (nach Acetylierung) ein *6-Tritylmonoacetylanhydro- $\alpha$ -methylhexosid*. Von den

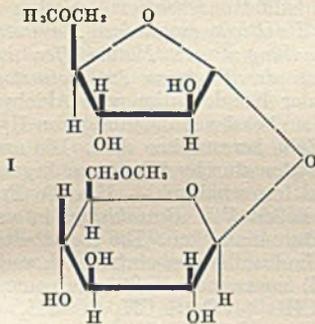


hierfür möglichen Strukturformeln ist die wahrscheinlichste die eines *2-Acetyl-6-trityl-3,4-anhydro- $\alpha$ -methylgalaktosids* (I). Bei der Öffnung des Anhydrorings können Deriv. von 4 Hexosen entstehen. Bei den von Vff. isolierten Abkömmlingen des *d-Methylglucosids* u. *d-Methylgalaktosids* ist die Aufspaltung an der gekennzeichneten Stelle eingetreten. (Vgl. auch die vorl. Mitt. C. 1935. II. 697.)

**Versuche.** *4-p-Toluolsulfo-6-trityl-2,3-dimethyl- $\alpha$ -methylglucosid*,  $C_{35}H_{50}O_8S$ . Aus 6-Trityldimethylmethylglucosid u. Toluolsulfochlorid. Nadeln aus Ä. vom F. 146—147°,  $[\alpha]_D = +66,3^\circ$  (Chlf.). Alkal. Verseifung gibt quantitativ das Ausgangsmaterial zurück. Nach Abspaltung des Tritylrestes entstanden bei alkal. Verseifung eine ungesätt. Verb. in geringer Menge u. *2,3-Dimethyl- $\alpha$ -methylglucosid*. — *4-p-Toluolsulfo-2,3-dibenzoyl-6-trityl- $\alpha$ -methylglucosid*,  $C_{37}H_{52}O_{10}S$ . Aus 2,3-Dibenzoylmethylglucosid durch Behandlung mit Tritylchlorid u. Toluolsulfochlorid. Prismen aus Ä. vom F. 163—164°,  $[\alpha]_D = +66,3^\circ$  (Chlf.). — *2-Acetyl-6-trityl-3,4-anhydro- $\alpha$ -methylgalaktosid*,  $C_{26}H_{42}O_8$  (I). Aus dem Vorigen mit 2-n. NaOH in wss.-aceton. Lsg. u. darauffolgende Acetylierung. Amorph. (Vgl. MÜLLER, C. 1934. I. 2415.) — *Hydrolyse mit HCl* erfolgte in Acetonlsg. in der

Kälte. Dabei schieden sich Krystalle ab, die ein Gemisch waren (F. 145—160°,  $[\alpha]_D = +123,5^\circ$  in W.). Die Hauptmenge war sirupös, krystallisierte teilweise mit Ä. Das isolierte Prod. war *Monomethylmonoaceton- $\alpha$ -methylgulosid*,  $C_{12}H_{20}O_6$ , F. 176—178°,  $[\alpha]_D = +76,8^\circ$  (Chlf.), wl. in W., unl. in Ä. u. PAc., sonst l. Hieraus mit NaOH *Monoaceton- $\alpha$ -methylgulosid*,  $C_{10}H_{18}O_6$ , Prismen vom F. 132—133°,  $[\alpha]_D = +88,5^\circ$  (Chlf.). Die Behandlung mit  $\frac{1}{50}$ -n.  $H_2SO_4$  spaltete Aceton u. Methoxyl gleichzeitig ab, die Drehung der Lsg. stimmte mit der für Gulose angegebenen überein (BLANKSMA u. VAN EKENSTEIN, C. 1908. II. 1583). — Neben dem Glucosederiv. krystallisierte bei längerem Stehen des Sirups *Monoacetylmonoaceton- $\alpha$ -methylgalaktosid*,  $C_{12}H_{20}O_7$ , Prismen vom F. 101—102°,  $[\alpha]_D = +127,3^\circ$  (Chlf.). Hieraus *Monoaceton- $\alpha$ -methylgalaktosid*,  $C_{10}H_{18}O_6$ , Prismen vom F. 102—104°,  $[\alpha]_D = +147,9^\circ$  (Chlf.),  $+168,6^\circ$  in W. Partielle Hydrolyse (10%/ig. Eg.) lieferte hier 98% der Theorie an  *$\alpha$ -Methylgalaktosid*. (J. chem. Soc. London 1935. 685—89. Mai. St. Andrews Univ.) ERLBACH.

Edmund G. V. Percival, *Additionsverbindungen der Kohlenhydrate*. II. *Kaliumhydroxyd-Saccharose*. (I. vgl. C. 1935. I. 398.) Saccharose bildet mit Kaliumhydroxyd eine Verb. der Zus.  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3 KOH$ , doch scheinen auch Verb. mit weniger Hydroxyd möglich zu sein. Die Darst. erfolgt durch Einw. alkoh. KOH auf Saccharoseoctaacetat oder Saccharose. — Die Bindung des Kaliumhydroxyds erfolgt, da keine reduzierende Gruppe mehr vorhanden ist, an den primären Carbinolgruppen, bei Einw. von Dimethylsulfat unter milden Bedingungen entsteht eine *Trimethylsaccharose* der Konst. I. Die Konst. wurde bewiesen durch Acetylierung, Hydrolyse u. Methylierung, die entstehenden Spaltstücke durch Überführung in *2,3,4,6-Tetramethylmethylglucopyranosid* bzw. *2,3,4,6-Tetramethylglucosonsäureamid*-<2,5> identifiziert. Einzelheiten der Beweisführung vgl. im Original. — Die Unbeständigkeit der Zuckeralkaliverbb. — 90% der Saccharose werden unverändert zurückgewonnen — schließt aus, daß eine *Substitution* eintritt. Es bilden sich aber zweifellos Additionsverb., denn ein Gemisch von Glucose u. KOH z. B. ergab nur sehr geringe Mengen von Glucosid bei der Behandlung mit Dimethylsulfat.



Versuche. *Bldg. der Additionsverb.* Die Darst. erfolgte durch Umsetzung von Octaacetylsaccharose bzw. Saccharose mit KOH in alkoh. oder alkoh.-wss. Lsg. Die Zus. wurde indirekt ermittelt durch Titration des nicht verbrauchten KOH. — *Methylierung.* Die Verb. wird kurz mit Dimethylsulfat auf 60 u. 75° erwärmt u. die unveränderte Saccharose in  $CH_3OH$  mit KOH gefällt. Aus der Lsg. erhält man mit Acetanhydrid eine glasartige, nicht reduzierende *Trimethylpentaacetylsaccharose*,  $C_{25}H_{38}O_{16}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +52^\circ$  in Aceton. Bei der Verseifung (ZEMPLÉN) u. Hydrolyse (1,5%/ig. Oxalsäure, 95°) trat keine Inversion auf, die Fructose lag also als Furanose vor. — *Trennung der Glucose- u. Fructoseanteile.* Das Hydrolysegemisch wird glucosidifiziert u. acetyliert u. dann bei 0,03 mm dest. A) *Fructosefraktion*, Kp.<sub>0,04</sub> 146°,  $[\alpha]_D^{21} = +24^\circ$  in Chlf. bestand aus *1,6-Dimethyl-3,4-diacetylmethylfructofuranosid*. Verseifung u. Hydrolyse ergab eine Dimethylfructose, die kein Osazon bildete, durch Methylierung u. Oxydation mit  $HNO_3$  in das bekannte *Tetramethylglucosonsäureamid* vom F. 101°,  $[\alpha]_D^{20} = -81^\circ$  in W. übergeführt wurde. Bei direkter Oxydation der Acetylverb. wurde durch Einw. von  $Ba(MnO_4)_2$  u. Ausfällen von  $Ba^{++}$  *5-Methylarabonsäure- $\gamma$ -lacton* erhalten. Sirup,  $C_6H_{10}O_5$ ,  $[\alpha]_D^{18} = +40^\circ \rightarrow +27^\circ$  (W., 17 Tage). — B) *Glucosefraktion*, Kp.<sub>0,04</sub> 170—180°,  $[\alpha]_D^{21} = +33^\circ$  in Chlf. Zur Identifizierung wurde verseift, hydrolysiert, acetyliert u. methyliert. Das erhaltene Tetramethylmethylglucosid ergab bei Einw. von HCl die krystallisierte *2,3,4,6-Tetramethylglucopyranose* vom F. 82,3°,  $[\alpha]_D^{18} = +83^\circ$  in W. — Mit Phenylhydrazin bildete die Glucosefraktion nach Eliminierung von Acetyl u. glucosid. Methoxyl *6-Methylglucosazon*, F. 186°. (J. chem. Soc. London 1935. 648—53. Mai. Edinburgh, Univ. Kings Buildings.) ERLBACH.

Kitsuzi Nishida und Hideo Hashima, *Polysaccharide*. IX. *Über die Hydrolyse des neuen Kohlenhydrats „Xyloglucuronid“ und über die Isolierung des neuen Disaccharids „Xyloglucuronsäurebarium“*. (VIII. vgl. C. 1935. I. 3793.) Die Hydrolyse von „Xyloglucuronid“ mit Mineralsäuren verschiedener Stärke ergibt maximal 75% reduzierenden Zucker, als Xylose berechnet. Ein Zwischenprod., *Xyloglucuronsäure*, konnte als

*Bariumsalz*,  $C_{22}H_{34}O_{22}Ba$ , isoliert werden; es zers. sich bei etwa  $180^{\circ}$  u. hat  $[\alpha]_D^{20} = +54,8^{\circ}$  (W.). Oxydation mit Brom liefert *Zuckersäure*, *Xylose* wurde als  $CdBr_2$ -Doppelsalz des Cadmiumxylonats nachgewiesen. Rkk. auf andere Zucker waren sämtlich negativ. — Der Red.-Wert von xyloglucuronsaurem Barium beträgt 0,77—0,9 mg Cu je mg. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 66—69. April 1935. Fuhuoku, Kaiserl. Kyushu Univ. [Nach dtsh. Ausz. ref.] ERLBACH.

**J. R. Katz**, *Röntgenspektrographie von Celluloseverbindungen*. Kurzer zusammenfassender Vortrag. (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 3. 43—44. März.) KLEVER.

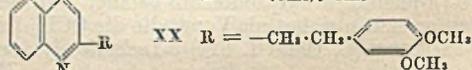
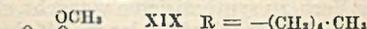
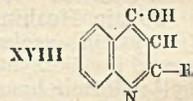
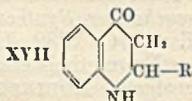
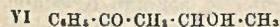
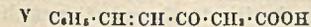
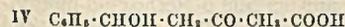
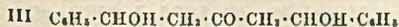
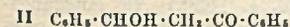
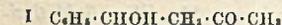
**J. R. Katz**, *Röntgenspektrographie der Cellulosederivate*. (Vgl. vorst. Ref.) Vortrag, insbesondere über Celluloid u. Alkalicellulosen. (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 3. 44—46. März.) KLE.

**J. R. Katz**, *Röntgenspektrographie der Stärke*. Übersicht über die verschiedenen Stärkenarten u. über die Vorgänge bei der Verkleisterung an Hand röntgenograph. Unterss. (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1935. Nr. 3. 46—48. März.) KLEVER.

**Katz**, *Röntgenspektrographie der hochmolekularen Substanzen*. Vortrag über die Entw. der Methoden. (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1934. Nr. 10. 37—39.) KLEVER.

**Clemens Schöpf** und **Karl Thierfelder**, *Lie Aldolkondensation zwischen Aldehyden und  $\beta$ -Ketosäuren und ihre Bedeutung für die Biogenese einiger Naturstoffe*. V. Mitteilung der Reihe: *Synthesen und Umwandlungen von Naturstoffen unter physiologischen Bedingungen (Modellversuche zur Frage der Biogenese der Naturstoffe)*. (IV. vgl. C. 1935. II. 1023.) I. Aus der Kenntnis der Kondensation von Aldehyden mit  $\beta$ -Ketosäuren mußte sich ergeben, wie weit man sie bei der Aufstellung von Hypothesen über die Entstehung der Naturstoffe in der Zelle heranziehen darf. Die ersten Verss. wurden fast ausschließlich mit aromat. Aldehyden durchgeführt, um kristallisierte u. annähernd quantitativ erfaßbare Rk.-Prodd. zu erhalten. — Um die Frage der  $p_H$ -Abhängigkeit der Kondensation zu prüfen, ließen Vff. *Benzaldehyd* in verd. wss. Lsg. bei  $25^{\circ}$  u. verschiedenem  $p_H$  auf *Acetessigsäure* einwirken. Die Aufarbeitung erfolgte so schonend, daß keine weiteren Rkk. u. Umwandlungen eintreten konnten. Die Resultate sind in einer Tabelle I (vgl. Original) zusammengefaßt. In neutraler Lsg. ( $p_H = 7$ ) entsteht nach der Gleichung  $C_6H_5 \cdot CHO + COOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2$  glatt das *1-Phenylbutanol-1-on-3* (I), das auch durch katalyt. Hydrierung von *Benzoylacetone* in Essigsäure mit Pt.-Oxyd entsteht. Anscheinend erfolgt die Bldg. von I unter spontaner, mit der Kondensation gekoppelter Decarboxylierung u. nicht unter primärer Bldg. von  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(COOH) \cdot CO \cdot CH_3$ . — Auch in etwas stärkerer saurer oder alkal. Lsg. verläuft die Kondensation noch mit guter Ausbeute. — In verhältnismäßig stark saurer Lsg. ( $p_H = 1$ ) wird dagegen der größte Teil des angewandten Benzaldehyds unverändert wiedergewonnen u. nur 10—12% Ausbeute an I erreicht. Auch bei  $p_H = 11$  ist die Ausbeute an I erheblich geringer, u. bei  $p_H = 13$  wird keine nachweisbare Menge von I mehr erhalten. Statt dessen entsteht hier offenbar unter Erhaltung der COOH-Gruppe der Acetessigsäure eine harzige Carbonsäure, die allmählich  $CO_2$  verliert. Es ergibt sich also Analogie in der  $p_H$ -Abhängigkeit der Kondensation von  $C_6H_5CHO$  mit Acetessigsäure mit der der Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit  $\beta$ -Ketosäuren (vgl. SCHÖPF u. LEHMANN, C. 1932. II. 3403). — Weiter wurde das Verh. verschiedener  $\beta$ -Ketosäuren (*Benzoylessigsäure*, *Acetondicarbonensäure*, *Oxalessigsäure*) gegen Benzaldehyd untersucht. — Die Kondensation zwischen Aldehyden u.  $\beta$ -Ketosäuren stellt, wenn man von der Möglichkeit einer sekundären W.-Abspaltung, die in einigen Fällen besonders begünstigt erscheint (vgl. Kondensationen mit Oxalessigsäure) absieht, eine allgemeine Rk. zur Darst. von  $\beta$ -Oxyketonen dar, die den Vorzug besitzt, unter besonders milden Bedingungen zu verlaufen u. nur in einer Richtung vor sich zu gehen. So entsteht aus Acetaldehyd u. Benzoylessigsäure VI; jedenfalls handelt es sich hier um eine Rk. von allgemeiner Anwendungsmöglichkeit. Den von NEUBERG u. BURKARD (C. 1932. II. 3545) nachgewiesenen Kondensationsprodd. aus *Methylglyoxal* + *Acetondicarbonensäure* bzw. *Oxalessigsäure* dürften die Konst.  $CH_3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ ,  $CH_3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH \cdot CO \cdot CH_3$  u.  $CH_3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$  zukommen, wobei das Red.-Vermögen gegen FEHLINGSche Lsg. auf Ggw. der Atomgruppierung  $CO \cdot CHOH$  beruhen dürfte. — Ebensowenig wie bei der einseitigen Kondensation von Benzaldehyd mit *Acetondicarbonensäure* erhält man aus Benzaldehyd +

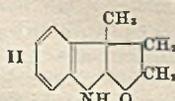
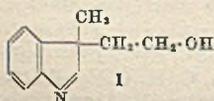
*Oxalessigsäure (Oxymaleinsäure)* bei  $p_H = 7$  die entsprechende Oxyketosäure, sondern unter W.-Abspaltung *Benzaldehyd* u. *Protocatechualdehyd* bei  $25^\circ$  u.  $p_H = 7$  mit Oxalessigsäure (4-facher Überschuß) entstehen immer als einzig faßbare Rk.-Prodd. die entsprechend im Bzl.-Kern substituierten *Benzaldehyd* u. *Protocatechualdehyd* (vgl. Tabelle II im Original). — Aus der Tabelle geht hervor, daß die Substitution des Bzl.-Kerns durch  $-OCH_3$  u. noch mehr durch  $-OH$  in p-Stellung die Rk.-Geschwindigkeit so stark herabsetzt, daß unter analogen Bedingungen die Ausbeute an Kondensationsprod. stark sinkt. — Die gegenüber dem Benzaldehyd erheblich geringere Rk.-Fähigkeit des *Anisaldehyds* usw. (vgl. den Versuchsteil) wurde auch in Kondensationsverss. mit *Acetessigsäure* u. *Benzoylessigsäure* festgestellt. — II. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die so leicht unter streng physiol. Bedingungen verlaufende Rk. zwischen Aldehyden u.  $\beta$ -Ketosäuren im Organismus eine große Rolle spielt. Jedoch kommen Vff. zu der Ansicht, daß jedenfalls bei der *Biogenese der Fettsäureketten* (vgl. SMEDLEY, C. 1913. I. 946, u. FISCHER u. WIEDEMANN, C. 1935. I. 224) die Aldolkondensation zwischen Aldehyden u.  $\beta$ -Ketosäuren keine wesentliche Rolle spielt. Dagegen scheint bei den *Alkaloiden* z. B., die sich durch ihr sporad. Auftreten im Pflanzenreich als „Zufallsprodd.“ der Zellsynthese zu erkennen geben, die Annahme durchaus berechtigt, daß bei ihrer Biogenese Aldehyde u.  $\beta$ -Ketosäuren in einer enzymat. nicht gesteuerten Rk. sich gegenseitig abfangen, zumal die Konst. vieler Alkaloide u. die Möglichkeit, sie auf diese Weise aus zellmöglichen Ausgangsmaterialien glatt unter physiol. Bedingungen zu erhalten, für diese Entstehungsweise spricht. — Von Naturstoffen, bei deren Biogenese eine Mitwrg. der Aldolkondensation zwischen Aldehyden u.  $\beta$ -Ketosäuren zwar möglich, aber aus verschiedenen Gründen nicht wahrscheinlich ist, werden besprochen: *Auxin b*, *Ferulasäure*, *Kaffeesäure*, *Zimtaldehyd*, *Zimtsäure*. Letztere Verb. erscheinen vielmehr ebenso wie andere Naturstoffe mit einem Gerüst von 9 C-Atomen, wie z. B. *Eugenol*, die *Cumarine* usw., als Kondensationsprodd. aus einer  $C_6$ - u.  $C_3$ -Kette, vermutlich einer Hexose u. einer Triose, entsprechend einer Ansicht von ROBINSON. Die einfachen, in der Natur vorkommenden arom. Aldehyde, wie *Benzaldehyd*, *Vanillin* usw. dürften weit eher Abbauprodd. von Verb. der  $C_6$ - $C_3$ -Reihe sein als ihre Vorstufen. — Von N-freien Naturstoffen, bei deren Biogenese dagegen die Rk. doch eine Rolle spielen könnte, werden besprochen *Gingerol*, *Shogaol*, *Curcumin*. — Wenn die (im Original) geschilderte Ansicht über die Biogenese dieser Inhaltsstoffe von Zingiberaceen richtig ist, besteht eine Analogie zwischen diesen Verb. u. den *Alkaloiden der Angosturarinde*, die in der  $\gamma$ -Stellung des Chinolinrings OH oder  $OCH_3$  tragen ( *$\gamma$ -Methoxy- $\alpha$ -n-amylochinolin* u. *Galipin*). Im Gegensatz zu einer früheren (vgl. SCHÖPF u. LEHMANN, l. c.) Ansicht, wird angenommen, daß bei der *Biogenese der  $\gamma$ -Oxy- u.  $\gamma$ -Methoxychinoline* die *o-Aminobenzoylessigsäure* das Ausgangsmaterial für die Zelle bildet u. daß diese Verb. mit Aldehyden in bekannter Rk. zu Verb. der Formel XVII zusammentritt, die weiterhin an der  $NH \cdot CH$ -Bindung dehydriert werden. Durch Enolisation der Carbonylgruppe (XVIII) u. Methylierung des dadurch entstandenen OH wurden dann das  *$\gamma$ -Methoxy- $\alpha$ -n-amylochinolin* (XIX) u. das *Galipin* (XX) gebildet. Nach dieser Theorie treten bei der Biogenese der erwähnten Alkaloide der Angosturarinde der *Capronaldehyd* u. der *Methyläther des Hydroferulaldehyds* als Zwischenprodd. auf, während die Hypothese über die Biogenese des *Gingerols* u. *Curcumins* verlangt, daß in nahe verwandten Pflanzen derselbe Capronaldehyd u. der *Ferulaldehyd*, bzw. vielleicht auch der *Hydroferulaldehyd* als Zwischenprodd. auftreten. — Schließlich wird noch die Biogenese des *Muscons* u. *Zibetons* erörtert.



Versuche. Kondensationen mit Acetessigsäure. *1-Phenylbutanol-1-on-3*,  $C_{10}H_{12}O_2$  (I), sechseckige Blättchen, aus Ä., F.  $38^\circ$ , Kp.<sub>15</sub>  $138-140^\circ$  ohne Zers.; das erstarrte Destillat hat F.  $38-39^\circ$ . — *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{15}O_2N_3$ , Blättchen, aus A., F.  $172^\circ$ . Gibt bei der Spaltung mit verd.  $H_2SO_4$  unter W.-Abspaltung

*Benzalacetone*. — Das Keton I gibt mit Phenylhydrazin nicht das Phenylhydrazon (vgl. KUBOTA u. HAYASHI, C. 1926. I. 2911), sondern das *Benzalacetonephenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>; aus A., F. 153—154°. — *Anisaldehyd*, l. in 1000 ccm W. bei 25° ca. 3,65 g, reagiert bei der Kondensation mit Acetessigsäure bei p<sub>H</sub> = 7,0—7,2 bei 25,0° nur zu etwa 7%. Aus dem Rk.-Gemisch wird das *Anisalacetone-semicarbazone* C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> isoliert; aus A., F. 194—196°; färbt sich am Licht gelb. Die eingetretene W.-Abspaltung dürfte auf die Wrkg. von Verunreinigungen zurückzuführen sein. — *Anisaldehydsemicarbazone*, aus A., F. 208°. — *Veratrumaldehyd* (l. in 1000 ccm W. bei 25° 11,6 g) gibt mit Acetessigsäure in wss.-alkoh. Lsg. in geringer Menge *1-3,4-Dimethoxyphenylbutanol-1-on-3*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>; Nadeln, aus absol. A., F. 93—95°. — Mit *Vanillin* oder *Acetophenon* + Acetessigsäure wurde kein Kondensationsprod. erhalten. — *Semicarbazone des Vanillins*, aus A., F. 231°, sintert von 225° ab. — Kondensationen mit Benzoylessigsäure. *Benzaldehyd* gibt mit *Benzoylessigsäure* bei p<sub>H</sub> = 7 u. 25° mit 74% der Theorie Ausbeute *1,3-Diphenylpropanol-1-on-3*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (II), Krystalle, aus PAc. (Kp. 45—55°), F. 53—54°. — *Semicarbazone*, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 180°. — *Anisaldehyd* gibt bei der Kondensation nur 8% der Theorie des erwarteten Kondensationsprod. *1-p-Methoxyphenyl-3-phenylpropanol-1-on-3*. — *Semicarbazone*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 183—184°. — *Acetaldehyd* gibt mit Benzoylessigsäure bei p<sub>H</sub> = 7 u. 25° das *1-Phenylbutanol-3-on-1* (VI). — *Semicarbazone*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 153 bis 154°; sintert ab 149°. — Kondensation von *Benzaldehyd* mit *Acetondicarbonsäure*. Bei p<sub>H</sub> = 7 u. 25° verläuft die Rk. unter doppelseitiger Kondensation; es entsteht das *1,5-Diphenylpentandiol-1,5-on-3* (III), das als *Semicarbazone* C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> gefaßt wurde; aus absol. A., F. 163—165°; sintert ab 159°. Welche von den beiden theoret. möglichen Formen von III, die Racem- oder die Meso-Form, vorliegt, ist fraglich. Die Bldg. von III erfolgt zweifellos über IV, das Prod. der einseitigen Kondensation von Benzaldehyd mit Acetondicarbonsäure; es konnte aber nicht gefaßt werden. An seiner Stelle wurde *γ-Benzalacetessigsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (V), erhalten; aus absol. Ä. oder Essigester-PAc., F. 139—141°, sintert ab 136°; gibt beim Erhitzen über den F. unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung *Benzalacetone*; Verb. V gibt in alkoh. Lsg. mit FeCl<sub>3</sub> eine weinrote, in W. eine mehr violettrote Färbung, die + Br-W. sofort verschwindet, um entsprechend der Enolisierung der noch vorhandenen Ketoform sehr rasch wiederzukehren; l. in Bicarbonat; verliert sehr leicht CO<sub>2</sub>. — Kondensationen mit Oxallessigsäure. *Benzaldehyd* gibt mit *Oxallessigsäure* (*Oxymaleinsäure* vom F. 148—149°) bei p<sub>H</sub> = 7 u. 25° *Benzalacetone*; gelbe Blättchen, aus W., F. 56—58°, sintert ab 45°; Ausbeute an reinem Prod. 42%. Auch hier tritt wahrscheinlich die W.-Abspaltung erst sekundär ein. — *Anisaldehyd* gibt analog bei der Kondensation mit 19% Ausbeute *4-Methoxybenzalacetone*; gelbe Nadeln, aus W., F. 131°; sintert ab 125°. — *Vanillin* gibt analog mit 4,5% Ausbeute *3-Methoxy-4-oxymaleinsäure* C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>; gelbe Nadeln, aus W., F. 148—149°; sintert ab 144°. — Die Verb. entsteht auch aus Vanillin in 10%ig. NaOH + *Benzalacetone*. — *Protocatechualdehyd* gibt bei der Kondensation mit Oxallessigsäure in konzentrierter Lsg. mit 5,8% Ausbeute die *3,4-Dioxybenzalacetone* C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>; krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser; dunkelcarminrote Nadeln, aus W., die sich bei 85—90° zinnberrot färben, ab 196° unter Dunkelfärbung sintern u. sich bei 202—204° unter Schwarzfärbung zersetzen; gibt bei 80° im Hochvakuum das W. ab. Beim Umkrystallisieren aus W. beobachtet man manchmal neben den roten Krystallen wenig gelbe Krystalldrusen, die sich beim Erhitzen ebenso wie die roten verhalten. (Liebig's Ann. Chem. 518. 127—55. 13/6. 1935. Darmstadt, Techn. Hochschule.)

**Toshio Hoshino, Versuche zur Synthese von Indoleninen. II. Über 3-Methyl-3-[β-oxymethyl]-indolenin.** (I. vgl. C. 1932. II. 1782. 1933. I. 1620.) Als Ausgangsmaterial für die Synthese des Esermethols erscheint das 5-Methoxy-3-methyl-3-[β-oxymethyl]-indolenin besonders geeignet. ROBINSON u. Mitarbeiter (C. 1934. I. 2288 unten) haben diese Verb. zu synthetisieren versucht, sind aber nur bis zum 5-Methoxy-3-methyl-3-[β-phenoxyäthyl]-indolenin gelangt. Vf. hofft mittels seines Verf. (I. Mitt.) das Ziel zu erreichen u. hat als Vorstudie die OCH<sub>3</sub>-freie Verb. synthetisiert. Dazu hat er nach JACKSON (C. 1931. I. 614) *β-Indolylessigsäureäthylester* (nicht ölig, sondern Krystalle, F. 42—43°) in *Tryptophol* (F. 58—59°) übergeführt u. dessen JMg-Deriv. mit CH<sub>3</sub>J behandelt. Das erhaltene *3-Methyl-3-[β-oxymethyl]-indolenin* (I), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON, zeigt Kp.<sub>2</sub> 110—112°, bildet aus PAc.



F. 42—43°) in *Tryptophol* (F. 58—59°) übergeführt u. dessen JMg-Deriv. mit CH<sub>3</sub>J behandelt. Das erhaltene *3-Methyl-3-[β-oxymethyl]-indolenin* (I), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON, zeigt Kp.<sub>2</sub> 110—112°, bildet aus PAc.

Prismen, F. 42—43°, u. ist eine sehr schwache Base, welche ihrer äth. Lsg. nur durch verd. Mineralsäure, aber nicht durch verd. Essigsäure entzogen wird. In Pyridinlsg. das *Acetylderiv.*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus PAc. Tadeln, F. 74—75°, u. das *Benzoylderiv.*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus A. Tafeln, F. 151—152°, beide nicht mehr l. in verd. Mineralsäure, durch methylalkoh. KOH zur Ausgangsbasis verseifbar. Diese schwache Basizität läßt annehmen, daß sich I zu II cyclisiert hat, analog dem 3-Methyl- u. dem 2,3-Dimethyl-3-[β-aminoäthyl]-indolenin (I. Mitt.). (Proc. Imp. Acad. Tokyo 10. 159—60. 1934. Tokyo, Techn. Hochsch. [Orig.: dtsh.]) LINDENBAUM.

**G. Hahn und O. Schales**, *Bemerkung zur Abhandlung von E. Späth und F. Kuffner: Eine Vereinfachung der Pictetschen Nicotinsynthese.* Da nach SPÄTH u. KUFFNER (C. 1935. I. 2990) der Eindruck erweckt wird, als handle es sich bei den Arbeiten von HAHN u. SCHALES (C. 1935. I. 1709) um reine Analogearbeiten, wird festgestellt, daß die von SPÄTH u. BERGER (C. 1930. II. 2783) angewendete Methode erstens nicht neu, zweitens nichts weniger als beweisend für Vorgänge in der Zelle u. daher keinesfalls als Modellvers. für die natürliche Bldg. der Alkaloidtypen wertbar ist. Erst dann, wenn gezeigt wird, daß die gleichen Komponenten in fast neutraler, wss. Lsg. bei 25° in einigen Tagen einfach mit Alkali ausfällbare *Tetrahydrochinolinbase* liefern, kann geschlossen werden, daß in den Zellsäften mit gleichem p<sub>H</sub>, bei gewöhnlicher Temp., die gleiche Kondensation eintreten kann. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1310. 10/7. 1935. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

**Ernst Späth, Cedric Stanton Hicks und Emil Zajic**, *Über d-Nornicotin, ein Alkaloid von Duboisia Hopwoodii F. v. Muell.* *Duboisia Hopwoodii F. v. Muell.* ist eine alkaloidführende austral. Solanacee. Ein Genußmittel der Eingeborenen, *Pituri*, besteht vorwiegend aus Blättern u. Zweigen dieser Pflanze. Frühere Angaben (Literatur vgl. Original) über Alkaloide der Duboisiaarten bzw. des Pituri enthalten manche Widersprüche. — Von HICKS in der Nähe des Mount Liebig gesammelte Blätter der Pflanze ergaben nach Extraktion mit 90%ig. A. nach der Abtrennung nichtbas. Verbb. ein Rohalkaloid, das durch fraktionierte Dest. gereinigt wurde. Die Hauptfraktion hatte Kp.<sub>3,6</sub> 117° u. die Zus. C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>; D.<sub>4</sub><sup>10</sup> 1,0757; n<sub>D</sub><sup>18,3</sup> = 1,5490; das Ultraviolettabsorptionsspektrum zeigte ein Maximum bei λ = 2600 Å, log ε = 3,15 (für *Nicotin* liegt das Maximum bei λ = 2604 Å, log ε = 3,37); [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> = +38,3°. — *Dipikrat*, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>, F. 191—192° ohne Bläschenbildg. — *Dipikrolonat*, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>N<sub>10</sub>, F. 252—253°. — Die Rechtsdrehung der Base steht mit den Egg. der bisher beschriebenen *Pituri*basen in Widerspruch. — Zus. u. Ultraviolettabsorptionsspektrum entspricht dem *Nornicotin*. — Bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in W. bei W.-Badtemp. entsteht *Nicotinsäure*, F., nach Sublimation bei 1 mm u. aus W., 237—238°. — Bei Methylierung der Base mit 22%ig. wss. CH<sub>3</sub>O-Lsg. u. Ameisensäure im Rohr bei 90° entsteht *Nicotin*, das als *Dipikrat*, F. 224°, identifiziert wurde, u. in der Mischprobe mit der gleichen Menge l-Nicotindipikrat oder d,l-Nicotindipikrat keine Depression gab. — Da die Dipikrate der opt.-akt. Formen des Nicotins u. der Racemform keine Depression beim Schmelzen ihrer Gemische erleiden, war wahrscheinlich gemacht, daß im gewonnenen Pikrat das des *d-Nicotins* vorliegen könne. Ein Teil des Pikrats der methylierten Duboisibase wurde mit 5%ig. HCl zerlegt, die Pikrinsäure mit Ä. aufgenommen u. die wss. Lsg. nach dem Alkalisieren mit W.-Dampf dest., wobei das Nicotin überging. Der Geh. der Lsg. an Nicotin wurde durch die Pikratmethode bestimmt. Bei Messung der opt. Aktivität, die zur Vermeidung des CO<sub>2</sub>-Einflusses bei Ggw. von KOH durchgeführt wurde, erwiesen sich die Drehwerte beträchtlich kleiner, als der vorhandenen Menge Nicotin, gerechnet als d-Nicotin, entsprach. Zum Vergleich wurde das spezif. Drehungsvermögen einer gleichkonz. wss. Lsg. von l-Nicotin bei Ggw. von Ätzkali ermittelt. Aus den Ergebnissen ist anzunehmen, daß im *Methylierungsprod. der Duboisibase* ein Gemisch von 62% d-Nicotin u. 38% d,l-Nicotin vorlag. — Vor Übertragung dieser Berechnung auf das Verhältnis von d- u. d,l-Nornicotin in der Duboisibase wurde nachgewiesen, daß diese frei von Nicotin war, da mit Benzoesäureanhydrid bei 20° quantitative Benzoylierung der sekundären Base eintrat. — Bei 90—95° (21 Stdn.) mit HCl (D. 1,11) geht das Drehvermögen der Duboisibase nur um ca. 8% zurück; l-Nicotin bleibt unter den Bedingungen der Methylierung in seiner opt. Aktivität nahezu unverändert. Vff. schließen daher, daß das Gewichtsverhältnis von d- u. d,l-Nornicotin in der Duboisibase dasselbe ist wie das von akt. u. inakt. Base im Methylierungsprod. Sie besteht demnach aus etwa 62% d- u. 38% d,l-Nornicotin. Unter Zugrundelegung dieser Ergebnisse wird für d-Nornicotin [α]<sub>D</sub> = +61,7° berechnet. — Das aus der methylierten Duboisibase erhaltene *Dijodmethylat* ist an-

scheinend ein Gemisch von *d*- u. *d,l*-Nicotindijodmethylat; F. 214—216°. Durch mehrfaches Eindampfen der wss. Lsg. im Vakuum u. Umlösen aus CH<sub>3</sub>OH wurde es völlig inakt. Auch *l*-Nicotindijodmethylat wird in wss. Lsg. bei 90—100° (10 Min.) völlig racemisiert. — Das *Trinitro-m-kresolat* des Methylierungsprod. der Duboisibase hat denselben F. 204—205° wie das des *l*- u. *d,l*-Nicotins; verschiedene Gemische, sowie die einheitlichen Salze schm. ebenso. — Das *Pikrolonat* des Methylierungsprod. hat F. 238 bis 239°, das *d,l*-Nicotinpikrolonat hat denselben F., desgleichen das Gemisch beider; ein Gemisch von *l*- u. *d,l*-Nicotinpikrolonat schm. bei 233—235°. — *d-Nornicotin* wurde bisher weder als Naturprod., noch synthet. gewonnen. — v. BRAUN u. WEISSBACH (C. 1930. II. 2782) hatten im Hinblick auf vorstehende Ergebnisse ein Nornicotin mit nur ca. 10% *l*-Nornicotin in Händen, während das Alkaloid von EHRENSTEIN (C. 1932. I. 3447) nur ca. 30% *l*-Nornicotin enthielt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1388—93. 10/7. 1935. Wien, Univ. u. Adelaide, Univ.) BUSCH.

**Ernst Späth, Friedrich Kuffner und Norbert Platzer**, *Über die Spaltung des Peganins (Vasicins) in seine optisch-aktiven Formen.* (Vgl. C. 1935. II. 53.) Obwohl die für das Peganin (= Vasicin) bewiesene Formel (vgl. C. 1935. I. 3288) ein asymm. C-Atom aufweist, zeigen Peganin u. Vasicin völlige opt. Inaktivität. Es gelang jetzt mittels der weinsauren Salze die Spaltung in die opt.-akt. Formen durchzuführen. — *dl*-Peganin wurde in h. CH<sub>3</sub>OH in eine Lsg. von *d*-Weinsäure (10% Überschuß) in CH<sub>3</sub>OH filtriert. Das Salz (in W.) wurde ammoniakal. gemacht u. mit Ä. extrahiert. Die Tartratbdg. wurde wiederholt, bis die Drehung der Base in Chlf. konstant wurde. Die reinste *l*-Peganinbase sintert im auf 180° vorgewärmtem F.-App. stark bei 197 bis 200°, schm. aber erst beim F. des *d,l*-Peganins (211—212°). Jedenfalls tritt beim Erhitzen Übergang in die Racemform ein. Die Drehung des reinen *l*-Peganins in Chlf. ergab:  $[\alpha]_D^{24} = -159^\circ$  ( $c = 1,04$ );  $[\alpha]_D^{24} = -189^\circ$  ( $c = 2,01$ );  $[\alpha]_D^{21} = -203^\circ$  ( $c = 2,66$ ). Die Drehungsrichtung kehrt sich in HCl um:  $[\alpha]_D^{25} = +31,4^\circ$  (in HCl 1:35;  $c = 1,94$ ). — Aus den Mutterlaugen des Salzes der *l*-Base wurde die freie Base dargestellt u. die Spaltung mit *l*-Weinsäure durchgeführt, die analog reines *d*-Peganin ergab: In Chlf. war  $[\alpha]_D^{25} = +163^\circ$  ( $c = 1,16$ );  $[\alpha]_D^{22} = +188^\circ$  ( $c = 2,33$ );  $[\alpha]_D^{21} = +203^\circ$  ( $c = 3,45$ );  $[\alpha]_D^{26} = -30,7^\circ$  (in HCl 1:35;  $c = 2,02$ ). — Racemisierungsvers.: *l*-Peganin wurde 2-mal im Hochvakuum sublimiert, bei 170—180° Luftbadtemp., u. zeigt dann  $[\alpha]_D^{21} = -163^\circ$  ( $c = 2,33$ ; CHCl<sub>3</sub>). Die sublimierte Base wurde noch 2-mal im Hochvakuum sublimiert:  $[\alpha]_D^{21}$  lag dann bei  $-119^\circ$  ( $c = 2,13$ ; CHCl<sub>3</sub>). — *l*-Peganin wurde mit verd. HCl ( $d = 1,023$ ) 40 Stdn. im sd. W.-Bade erhitzt; dann wurde ammoniakal. gemacht u. mit Ä. extrahiert:  $[\alpha]_D^{22} = -138^\circ$  ( $c = 1,41$ ; CHCl<sub>3</sub>). — Das hohe spezif. Drehungsvermögen ist zum Teil durch die Nähe der Doppelbindung zum Asymmetriezentrum verursacht. — Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Peganin ursprünglich in der Pflanze opt.-akt. vorhanden ist u. durch den Darst.-Prozeß racemisiert wird. — Die Arbeit von HANFORD u. ADAMS (C. 1935. II. 521) stellt eine Bestätigung der von SPÄTH, KUFFNER u. PLATZER (C. 1935. I. 2990) 2 Monate vorher veröffentlichten Ergebnisse dar. Letztere haben neuerdings (vgl. C. 1935. I. 3288) die letzte Frage der Konst. des Peganins, die Stellung der OH-Gruppe, durch eindeutige Synthese gelöst. Die 19 Tage nach Ausgabe dieser Arbeit von MORRIS, HANFORD u. ADAMS (C. 1935. II. 522) zur Veröffentlichung eingesandte Arbeit, in der die Peganinsynthese von SPÄTH etc. nicht zitiert wurde, führt zu derselben Formel, die von SPÄTH etc. vorher festgelegt wurde. Der Beweis für die Stellung 3 der OH-Gruppe im Peganin kann nicht so, wie von HANFORD u. ADAMS geführt werden; ihre Schlußfolgerung kann, wenn sie genügende Wahrscheinlichkeit für sich hat, nur als Bestätigung der von SPÄTH etc. schon vorher experimentell sichergestellten Formel für Peganin nützlich sein. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1384—88. 10/7. 1935. Wien, Univ.) BUSCH.

**W. Ssodikow**, *Neue Ideen und Probleme auf dem Gebiete der bioorganischen Chemie der Eiweißstoffe und ihre nächsten Entwicklungsaussichten.* Allgemeine Betrachtungen. (Arch. Sci. biol. [russ.: Archiv biologičeskich Nauk] Ser. A. 35. 297—331. 1934.) KLE.

**Wilhelm Traube und Hans Härting**, *Zur Kenntnis des Seidenfibroins.* (Nach Verss. von Vera Senftner u. Sylvia Kell.) Vff. behandeln Seidenfibroin mit Kupferhydroxyd u. Barytlauge. Es geht dabei bis auf geringe Reste in Lsg. Nach wochenlangem Stehen des Rk.-Gemisches scheidet die Fl. auf Zusatz von verd. HCl keinen Nd. mehr ab. Nach Entfernung des Ba u. Cu aus der Lsg. u. Eindampfen der-

\*) Siehe nur S. 1902ff.

\*\*\*) Siehe nur S. 1906ff., 1983, 1989.

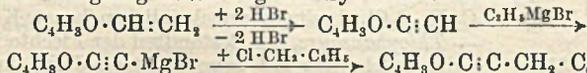
selben hinterließ in 90%ig. Ausbeute eine hellgelbe, nicht hygroskop. M., die Vff. als ein Gemisch verschiedener Abbauprod. des Fibroins ansprechen. Die Entstehung der wasserlöslichen Substanz beruht nicht ausschließlich auf der Alkaliwrkg. des Bariumhydroxyds, denn Kontrollverss. zeigen, daß Barytwasser das Fibroin selbst bei Brutraumtemp. nicht verändert. Nach Vff. wandert das Kupferhydroxyd unter der Einw. des Baryts in das Fibroinmol. hinein, lockert dabei den Zusammenhalt gewisser Gruppen im Mol. auf, so daß nunmehr die spaltende Wrkg. des Bariumhydroxyds einsetzen kann. Das erhaltene wasserlösliche Umwandlungsprod. des Fibroins gibt noch intensive Biuretrk. Mit Methanol kann das Umwandlungsprod. in eine darin l. u. eine darin unl. Fraktion zerlegt werden. Ihre Zuss. sind deutlich voneinander verschieden. Das Umwandlungsprod. geht im Gegensatz zum Fibroin beim Sättigen seiner alkoh. Suspension mit HCl-Gas vollständig in Lsg. Sofort nach erfolgter Auflösung ist die Biuretrk. noch positiv. Nach 1—2 Tagen erhält man aber auf Zusatz von Cu-Salz u. Lauge nicht mehr eine ziegelrote, sondern eine tiefblaue Lsg., was auf einen weiteren Abbau — vielleicht bis zu Aminosäuren — schließen läßt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 68. 1405—08. 10/7. 1935.)

BREDERECK.

**C. Stanton Hicks** und **Henry Francis Holden**, *Das Absorptionsspektrum gewisser denaturierter Eiweißstoffe im Ultraviolett*. Das Spektrum von Eicralbumin u. der Serum-eiweißkörper wurde in nativem u. in denaturiertem Zustande aufgenommen. Die Denaturierung, besonders wenn sie durch A. oder in alkal. Lsg. ausgeführt wird, verändert die Ultraviolettabsorptionskurve. Säuredenaturierung hat im allgemeinen eine geringere Wrkg. (Austral. J. exp. Biol. med. Sci. 12. 91—97. 1934. Melbourne, Dep. of Human Physiol. and Pharmacol., the Univ. of Adelaide u. Walter and Eliza Hall Inst.) VALKO.

**Alexandre St. Pfau**, **Jacques Pictet**, **Pl. Plattner** und **B. Susz**, *Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe. III. Konstitution und Synthese des Carlinoxids*. (II. vgl. C. 1934. I. 3595.) Nach den Unters. von SEMMLER u. ASCHER (Ber. dtsh. chem. Ges. 42 [1909]. 2355 u. früher) stehen für das *Carlinoxid*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O, — Vff. bevorzugen den Namen *Carlinoxid* (I) — 3 Formeln (2 mit Acetylen- u. eine mit Allenbindung) zur Wahl, von welchen SEMMLER die Allenformel, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O·CH:C:CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, bevorzugt hat, obwohl ein Naturprod. mit Allenbindung bisher mit Sicherheit nicht festgestellt worden ist. Vff. haben diese Unters. wieder aufgenommen. Die Eigg. des I, seine leichte, auch katalyt. ausführbare Hydrierung zum *Tetrahydro-I* u. die Oxydation des letzteren mit KMnO<sub>4</sub> zur *γ-Phenylbuttersäure* (F. 51—51,5°) wurden bestätigt. Der Furanring wurde durch Kondensation des Tetrahydro-I mit Maleinsäureanhydrid (Verf. von DIELS u. ALDER) zu II sicher nachgewiesen. II zerfällt leicht wieder in die Komponenten, aber nach Hydrierung der Doppelbindung ist das Mol. stabil. II wurde auch rein synthet. vom Furfurylidenacetophenon aus dargestellt (vgl. Versuchsteil) u. damit die Konst. des Tetrahydro-I als C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in Übereinstimmung mit SEMMLER endgültig bewiesen. — In diesem Stadium der Unters. erschien eine Arbeit von GILMAN u. Mitarbeitern (C. 1933. II. 3573), nach welcher für I nur die Acetylenformel C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O·C≡C·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in Frage kommen

soll, weil durch Ozonisierung des I Phenylessigsäure erhalten wurde. Da nun auch Acetylderivv. in der Natur äußerst selten sind, haben Vff. diese Angabe nachgeprüft. Die Ozonisierung des I in Eg. ergab hauptsächlich Benzoesäure u. nur wenig Phenylessigsäure, aber es ist möglich, daß letztere bei der Nachbehandlung mit alkal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu ersterer abgebaut worden ist (vgl. CATTANEO, C. 1934. II. 3753). Um die Frage zu entscheiden, haben Vff. die RAMAN-Spektren des I u. Tetrahydro-I bestimmt (Näheres vgl. Original); aus diesen ergibt sich unzweifelhaft, daß die GILMANsche Formel richtig ist. Diese wurde endgültig durch folgende Synthese bewiesen:

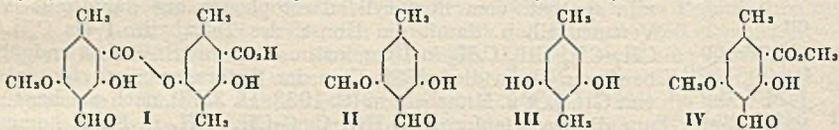


Das synthet. Prod. war mit natürlichem I in jeder Hinsicht (auch RAMAN-Spektrum) ident.

**Versuche. Natürliches Carlinoxid (I)**. Wurzeln von *Carlina acaulis* L. mit Ä. extrahiert, flüchtige Teile durch Dest. unter 1 mm abgetrennt (113—182°), wobei immer etwas W. gebildet wird, Destillat in Ä. mit verd. NaOH gewaschen u. mit Kolonne fraktioniert. Kp.<sub>1</sub> 115—117°, D.<sub>20</sub> 1,0610, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5810, M<sub>D</sub> = 57,19. — *Tetrahydro-deriv.* In A. mit Ni-Katalysator bei 70°. Kp.<sub>10</sub> 135—136°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5302. — *3,6-Endoxo-3-[γ-phenylpropyl]-Δ<sup>4</sup>-tetrahydrophthalsäureanhydrid (II)*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Aus vorigem u.

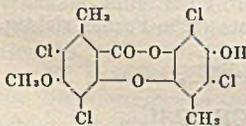
Maleinsäureanhydrid in absol. Ä.; nach 4 Tagen Nd. abgesaugt, zur Analyse mit Ä. erwärmt. F. 77,5—78° (Zers.). Wird durch w. A. oder W. wieder gespalten. — 3,6-End-oxo-3-[γ-phenylpropyl]-hexahydrophthalsäure, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. II in Sodalg. mit H-gesätt. Ni-Katalysator bei Raumtemp. hydriert, Filtrat mit Säure gefällt. Aus W. Nadeln, F. (bloc) 146° (Zers.). — Anhydrid, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Vorige einige Min. auf 175—180° erhitzt. Aus Lg. Plättchen, F. 96,5°. — Furfurylaceto-phenon, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Furfurylidena-phenon in A. mit Ni-Katalysator bei 70° hydriert, Filtrat mit 20% W. verd. Krystalle, F. 37—37,5°. Semicarbazon, F. 104°. — 1-α-Furyl-3-phenylpropan (synthet. Tetrahydro-I), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Voriges Semicarbazon in wenig A. gel., konz. alkoh. KOH zugegeben, A. abdest., Rückstand im Vakuum erhitzt; Zers. gegen 220°; Destillat mit W. gewaschen u. mit Kolonne fraktioniert. Kp.<sub>10</sub> 134°, D.<sub>20</sub> 1,0153, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5332. Daraus II wie oben. — α-Furyl-äthylen (vgl. MOUREU u. Mitarbeiter, C. 1927. I. 3191). In Kolben mit Kolonne 50 g Furylacrylsäure, 200 g Chinolin u. 6 g wasserfreies CuSO<sub>4</sub> mäßig erhitzt, Destillat (95—140°) mit Soda gewaschen, mit Dampf dest. u. mit Kolonne rektifiziert; 25 g. Kp. 98—101°. — α-Furylacetylen (vgl. l. c.). 75 g des vorigen (nur mit Dampf dest. u. in Ä. getrocknet) in 450 g absol. Ä. gel., im H-Strom u. unter Rühren bei —20° 140 g Br eingetropf (Temp. nicht über —14°), ohne Kühlung 2-mal Lsg. von je 88 g KOH in 200 g A. zugegeben (Temp. 20 bis 30°), Ä. mit Kolonne abdest., 1 Stde. gekocht, azotrop. Gemisch von Furylacetylen u. A. überdest. (75—80°), Destillat mit W. gefällt, fast reines Prod. (26 g) in Ä. mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Aus dem Dest.-Rückstand mit W. 38 g Furylbromäthylen (Kp.<sub>20</sub> 60 bis 72°); daraus durch Kochen mit alkoh. KOH noch 13 g Furylacetylen. Nach Dampfdest. Kp. 103—105°; in Ä. gel., etwas Hydrochinon zugesetzt. — α-Furylbenzylacetylen (synthet. I), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O. Äth. Lsg. des vorigen in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr-Lsg. eingetragen, 2 Stdn. gekocht, Benzylchlorid zugesetzt, Hälfte des Ä. abdest. u. so viel Lg. zugefügt, daß der Kp. 55—60° betrug, 6 Stdn. gekocht, mit Eis u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers., Lg. u. Furylacetylen abdest., mit Paë. ausgezogen u. mit Kolonne fraktioniert. Kp.<sub>1</sub> 114—115°, D.<sub>20</sub> 1,0719, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5875, M<sub>D</sub> = 57,13, fruchtartig riechend wie das Naturprod. (Helv. chim. Acta 18. 935—51. 1/7. 1935. Genf-Vernier, Lab. von GIVAUDAN & Co., u. Genf, Univ.) LB.

Georg Koller und Walter Maass, Über einen Inhaltsstoff von *Baeomyces roseus* Pers. Aus der Erdflechte *Baeomyces roseus* Pers. wurde durch Ä.-Extraktion eine neue Flechtensäure isoliert, die *Baeomycessäure*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (I), mkr. rhomb. Platten (aus Aceton + W.), F. 233° Zers.; Anilid, C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N, Krystalle, Zers. bei 210°. Erhitzen von I mit Eg. (150°; 7 Stdn.) führt zu *Atranolmonomethyläther*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (II), der auch aus Atranol mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NaOH erhalten wurde, F. 78°, u. β-Orcin, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (III), F. 163°. Mit CH<sub>3</sub>OH im Rohr auf 130° (1 Stde.) erhitzt, entstehen aus I



Monomethylätherhämatomminsäure, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (IV), die auch durch partielle Methylierung von Hämatomminsäure mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NaOH gewonnen werden kann, gelbliche Nadeln, F. 89—90°; III u. CO<sub>2</sub>. (Mh. Chem. 66. 57—63. Juni 1935. Wien, Univ.) BEHRL.

Thos. J. Nolan, P. A. Spillane, J. Keane und G. Kennedy, Chlor enthaltende Flechtenstoffe. (Vgl. C. 1935. II. 863 u. früher.) In der Flechte *Buellia canescens* kommt



außer Diploicin in geringer Menge eine Substanz C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 257°, vor, welche keine FeCl<sub>3</sub>-Rk. gibt, 1 OCH<sub>3</sub> enthält u. im Gegensatz zum Diploicin in verd. KOH ll. ist. Diploicin, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>, besitzt wahrscheinlich nebenst. Konst.-Formel. — Thiophansäure, ein Bestandteil der Flechte *Lecanora sordida*, welche aus HJ beim Erhitzen J frei macht, enthält 14% Cl u. ist im Typus anscheinend verschieden von den bisher isolierten Cl-haltigen Flechtenstoffen. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 54. 577. 14/6. 1935. Dublin, Univ.) LB.

J. Rabaté, Beitrag zur biochemischen Untersuchung der Salicaceen. V. Beziehungen des Salipurposids zum Naringosid und Isohesperidosid. (IV. vgl. C. 1932. II. 71.) Vf. hat durch Extraktion der Blüten oder besser der Fruchtschalen von *Citrus decumana* L. das bekannte Naringosid (Naringin) isoliert. Dieses bildete aus 50%ig. A., dann W. weiße, geruch- u. geschmacklose Nadeln, enthaltend 4,89% W., F. (bloc) 183°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> des wasserfreien Prod. = —89,66° in 60%ig. A. Hydrolyse mit h. 3%ig.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lieferte 57,69% eines Gemisches von *Glykose* u. *Rhamnose* u. 46,72% *Naringetol* (bisher *Naringenin* genannt), welches mit dem *Salipurpol* (III. u. IV. Mitt.) als ident. befunden wurde. Der letztere Name muß daher wieder gestrichen werden. — *Naringosid* wird von *Rhamnodiastase* nicht angegriffen; es dürfte daher nicht eine *Rhamnoglykose*, sondern eine *Glykorhamnose* enthalten. — ASAHINA u. INUBUSE (C. 1928. II. 669) haben dem *Naringetol* die *Flavanonstruktur* erteilt, weil sie dasselbe nicht hydrieren konnten. Diese *Hydrierung* ist jedoch auch von ROSENMUND u. ROSENMUND (C. 1929. I. 397) durchgeführt worden, u. da *Naringetol* außerdem mit konz. HCl u. Mg nur eine sehr schwache Färbung gibt, hält Vf. an der *Chalkonformel* fest. Das *Isosalipurposid* (CHARAUX u. Vf., C. 1933. I. 3204) muß die *Flavanonstruktur* besitzen, welche äußerst labil ist, sodaß sie schon bei der *Hydrolyse* durch *Emulsin* in die *Chalkonstruktur* übergeht. Diese Auffassung wird durch die spektr. Unters. bestätigt: Die *Absorptionskurven* des *Naringosids*, *Salipurposids* u. *Naringetols* sind fast ident., während die *Kurve* des *Isosalipurposids* ganz anders verläuft. — Vf. hat ferner nachgewiesen, daß das von TANRET (1886) in der *Schale* der *bitteren Orange* entdeckte *Isopesperidosid* mit dem *Naringosid* ident. ist. (Bull. Soc. Chim. biol. 17. 314—18. Febr. 1935.) LB.

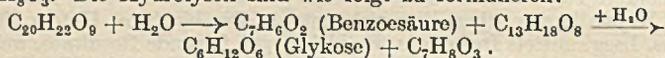
J. Rabaté, *Beitrag zur biochemischen Untersuchung der Salicaceen*. VI. *Salix nigricans* Sm. (V. vgl. vorst. Ref.) Die *Blätter* dieser *Weide* schwärzen sich im *Verlaufe* des *Trocknens*; dasselbe tritt bei der *Autolyse* der *Gewebe* durch Ä.- oder *Chlf.*-*Dämpfe* ein. Die *frischen Organe* wurden mit sd. A. erschöpft, *Lsgg.* zur *Trockne* dest., *Rückstände* mit *lauwarmem W.* aufgenommen u. *schnell* mit Ä. geschüttelt, *wss. Lsgg.* mehrere *Tage* an *kühlem Platz* stehen gelassen. Im *Falle* der *Blätter* schieden sich *schöne Krystalle* aus (über diese vgl. unten). Die *biochem. Unters.* der vom Ä. befreiten *wss. Lsgg.* mittels *Invertin* u. *Emulsin* ergab folgende *Resultate*, welche durch die *Extraktionsverss.* bestätigt wurden: Es sind 2 *Heteroside* vorhanden. Die *Blätter*, *Stengel* u. *sehr jungen Zweige* enthalten ausschließlich *Salicosid*, die *alten Rinden* ausschließlich *Piceosid*, die *1 Jahr alten Zweige* ca. 1/3 *Salicosid* u. 2/3 *Piceosid*, die *älteren Zweige* nur *Piceosid*. Alle  *jungen Organe* enthalten *Rohrzucker*. Die *Extraktion* der *beiden Heteroside* wird beschrieben. — Die *oben erwähnten Krystalle* (aus den *Blättern*) sind ein *neues Heterosid*, welches *Salinigriflavanolosid* (I) genannt wird. Es ist mit *Chlorophyll* verunreinigt u. wegen seiner *Schwerlöslichkeit* schwer zu *reinigen*. Man *suspendiert* es in 70%ig. A., gibt *NaOH* zu, wodurch sich ein in *W.* u. *verd. A. II.*, in *starkem A.* unl. *Na-Salz* bildet, *filtriert*, *säuert* mit *verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* an, *reinigt* die *gebildeten Krystalle* aus *h. Pyridin* + *W.* u. *dann nochmals* wie *oben* aus *alkal. A.* *Ausbeute* 1,75 g aus 1 kg *frischer Blätter*. I bildet ein *grünlichgelbes Pulver*, bestehend aus *mkr. Krystallen*, *geruch-* u. *geschmacklos*, *meist fast unl.*, *zl.* in *h. Pyridin*.  $[\alpha]_D = \text{ca. } -9,5^\circ$  in *Pyridin*, *nicht genau bestimmbar*. I *verliert* bei *80°* im *Vakuum* 2,70% *W.* u. *zeigt dann F.* (bloc) 292°. *Lsgg.* in *Alkalien* *gelb*, in *konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* mit *grünlicher Fluorescenz*. In *A.* mit *FeCl<sub>3</sub>* *bräunlichgelb*. — Die *sehr schwierig* zu *bewirkende Hydrolyse* des I wurde durch *6-std. Kochen* mit *gleichen Mengen* *Eg.* u. 6%ig. *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* *ausgeführt*; *dann* wurde mit *W. verd. u.* das *Aglykon* mit Ä. *extrahiert*. Die *Natur* des in der *wss. Lsg.* enthaltenen *Zuckers* (ca. 49%<sub>0</sub>) konnte *nicht* mit *Sicherheit* ermittelt werden; *wahrscheinlich* handelt es sich um *Glykose* u. *Rhamnose*. Das *Aglykon* ist ein *Flavonol* u. wird daher *Salinigriflavanol* (II) genannt. Es *bildet* aus *Eg.* *gelbe Nadeln*, *F.* (bloc) 208—209°, *verliert* bei *80°* im *Vakuum* 2,68% *W.*, *ist unl.* in *W.*, *aber II.* in *verd. Laugen* (*intensiv gelb*). In *wss. A.* mit *FeCl<sub>3</sub>* *grünlichgelb*. *Ab-* *leitung* einer *Rohformel* aus den *Analysen* wegen *unbekannten Mol.-Gew.* *nicht möglich*. Die *Alkalischnmelze* des II lieferte *Protocatechusäure*, wie im *Falle* des *Flavopurpols* u. *Daphneflavonols*, von denen II jedoch *verschieden* ist. (Bull. Soc. Chim. biol. 17. 319—27. Febr. 1935.)

LINDENBAUM.

J. Rabaté, *Beitrag zur biochemischen Untersuchung der Salicaceen*. VII. *Salix repens* L. (VI. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat sich, *unabhängig* von *WATIEZ* (C. 1931. II. 1710. 1933. II. 3710), mit der *Unters.* der *Inhaltsstoffe* von *Salix repens* L. *var. dunensis* beschäftigt. — Die *biochem. Analyse* der *verschiedenen Pflanzenorgane* ergab folgendes: Die *Blätter* enthalten *ca. 1% Rohrzucker* u. *ca. 2,2% Salicosid*; *beide* wurden *auch isoliert*. Die *Zweige* enthalten *ca. 0,9% Rohrzucker*, *ca. 1% Salicosid* u. ein *neues Heterosid*, das *Salireposid* (I). Die *Rinde* enthält *nur ca. 0,25% Rohrzucker*, *ca. 1% Salicosid* u. I. — *Isolierung* des I *nach* dem von *WATIEZ* *beschriebenen Verf.* *Reinigung* *nacheinander* aus *W.*, 60%ig. *A.* (*Kohle*), *W.* 8,5 kg *frischer Rinde* lieferten 14 g *reines I*. Dieses *bildete* *weiße Krystallbüschel*, *enthaltend* 4,7% *W.*, *F.* (bloc) 207°, *wasserfrei*  $[\alpha]_D = -37,2^\circ$  in *Eg.*, *schwach bitter schmeckend*, *II.* in *W.*, *zl.* in *A.* Es gab die von

WATTIEZ beschriebenen Rkk. mit Ausnahme der Kirschrotfärbung beim Erhitzen mit alkoh. HCl, welche wahrscheinlich auf Spuren von Tannin zurückzuführen ist. — Die Hydrolyse des I mit 3%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. mit Emulsin verlief ganz entsprechend den Angaben von WATTIEZ. Die Verseifung mit alkoh. KOH ergab einen Geh. an Benzoesäure von 30,5%. Zur Gewinnung des debenzoylierten Prod. wurde I mit gesätt. Barytlg. u. W. (4:1) 20 Min. gekocht, noch w. mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Phtalein genau neutralisiert, Filtrat ausgeäthert (Benzoesäure) u. im Vakuum verdampft. Das direkt reine *Debenzoyl-I* bildete weiße, kaffeinähnliche Krystalle, enthaltend 3,7% W., F. 114 bis 120°, wieder fest, dann F. 172°, wasserfrei  $[\alpha]_D = -56,84^\circ$  in W., bitter schmeckend, ll. in W., sd. A. u. Eg. Hydrolyse mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. Emulsin verlief, abgesehen von der jetzt fehlenden Benzoesäure, wie bei I, jedoch mit Emulsin viel schneller.

Zur Darst. des Aglykons, *Salirepol* (II) genannt, wurden 8 g Debenzoyl-I, 0,5 g Emulsin, 4 g frische Hefe u. 500 ccm W. 36 Stdn. auf 30° erwärmt, 2 ccm Bleiessig zugegeben, Filtrat mit H<sub>2</sub>S entbleit, im Vakuum verdampft, mit Ä. aufgenommen usw. II bildet schwach rosafarbige Nadeln, welche sich an der Luft langsam schwärzen, F. 106°, ll. in W., A., Ä., verd. NaOH; letztere Lsg. wird an der Luft schnell braun. Mit FeCl<sub>3</sub> vorübergehend blau; mit LIEBERMANN'S Reagens braun, dann schwarzes Harz. Mittels des ZEREWITINOW-Verf. wurden 3 OH festgestellt. — Auf Grund der Elementaranalysen der wasserhaltigen u. wasserfreien Prodd. u. der Mol.-Gewichte, ermittelt aus dem Geh. an Benzoesäure u. Glykose, berechnet sich für das kristallisierte I Formel C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>, H<sub>2</sub>O, für Debenzoyl-I Formel C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, 1/2 H<sub>2</sub>O u. für II Formel C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Die Hydrolysen sind wie folgt zu formulieren:



Aus den Eig. der 3 Verbb. leitet Vf. ab, daß I ein *Oxyppulosid*, Debenzoyl-I ein *Oxy-salicosid* u. II ein *Oxysaligenol* ist. Ferner erlauben die spektr. Best., dem II die Konst.-Formel C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>·OH)<sup>1</sup>(OH)<sub>2,5</sub> zuzuschreiben, da die Absorptionskurven des Debenzoyl-I u. des Arbutosids sehr benachbart sind. Damit stimmt überein, daß II bzgl. Oxydabilität u. FeCl<sub>3</sub>-Rk. dem Hydrochinon durchaus gleicht. Der Glykoseresst muß am 2-ständigen OH gebunden sein, da Debenzoyl-I, gleich dem Arbutosid, FEHLING'sche Lsg. nicht reduziert. (Bull. Soc. Chim. biol. 17. 328—40. Febr. 1935.) LINDENB.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

Theodor Bersin, *Thiolverbindungen und Enzyme*. Vf. stellt die Ergebnisse zusammen, welche sich in der Enzymchemie im Anschluß an die 1921 erfolgte Auffindung von Glutathion (HOPKINS) ergeben haben. Nach ausführlicher Darst. der Chemie der Thiolverbb. wird die Beeinflussung der Aktivität von Enzymen durch diese Verbb. besprochen u. zwar für *Papain* (das selbst eine SH-Verb. darstellt), für *Kathepsin* (das wahrscheinlich ebenfalls ein Thiolverb. ist), für *Urease*, für *Arginase*, *Methylglyoxalase*, *Thrombin*, ferner *Cytochromoxydase*, *Phosphatase*, *Amylase*, *Katalase*. — Nach bisher nicht veröffentlichten Befunden des Vf. wird die Einw. der *Oxydase* des Kartoffelpreßsaftes auf eine sodaalkal. Lsg. von α-Naphthol u. p-Phenylendiamin durch Glutathion (GSH) gehemmt. Dabei scheint eine Art von „Substratkonkurrenz“ vorzuliegen: sobald das GSH durch Oxydation verbraucht ist, setzt die Indophenol-bldg. ein. Bisher unveröffentlicht ist ferner der Befund, daß eine aus Sojabohnen hergestellte *Urease* (bei der es sich zweifellos um ein Gemenge von Thiol- u. Disulfidurease handelte) durch Glutathion GSH, durch Bisulfit sowie durch Succinodehydrase + Succinat aktiviert wird. (Natriumazid wirkt zerstörend.) Arlco-Urease (Arlington Co.) enthält 0,7% Mg<sup>++</sup>, ferner Ca<sup>++</sup>, PO<sub>4</sub><sup>'''</sup>, beträchtliche Menge von Kohlenhydraten (die das Ferment gegen Fermentgifte wie Selenit u. Monojodacetat, namentlich bei p<sub>H</sub> = 8,3, schützen), sowie Protein. Die Proteine scheinen durch Adsorption eine Hemmung herbeizuführen; durch „Andauen“ mit aktivatorfreiem Papain konnte daher eine beträchtliche, fast an die Wrkg. von Cyanid heranreichende Steigerung erzielt werden. — Zum Schluß wird die Bedeutung der Thiolverbb. für den fermentativen Stoffwechsel besprochen. (Ergebn. Enzymforschg. 4. 68—101. 1935. Marburg a. d. Lahn.) HESSE.

Norman Urquhart Meldrum und Hugh Lewis Aubrey Tarr, *Die Reduktion von Glutathion durch das Warburg-Christian-System*. Durch das System Enzym - Coenzym von WARBURG-CHRISTIAN wird *Glutathion* in Ggw. von Hexosemonophosphorsäure

aerob u. anaerob reduziert. Phosphohexonsäure u. Fructosediphosphorsäure können ebenfalls in diesem System als  $H_2$ -Donatoren wirken, wobei die erstgenannte Verb. bedeutend weniger leicht als die Hexosemonophosphorsäure ausgenutzt wird. Diphosphoglycerinsäure, Glucose u. Fructose bleiben unangegriffen. Glutathion wirkt als Sauerstoffüberträger bei der Oxydation von Hexosemonophosphorsäure durch das WARBURG-CHRISTIAN-System in Ggw. von molekularem  $O_2$ . In diesem Falle scheint das Ausmaß der Reoxydation des reduzierten Glutathions den die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzenden Faktor darzustellen. Cystin wirkt ebenfalls als Sauerstoffüberträger, jedoch ist bei diesem die Oxydationsgeschwindigkeit prakt. unabhängig von der Konz. des Cystins. Das aus Oberhefe oder Bäckerhefe gewonnene Enzym kann an Stelle des aus Rattenblut erhaltenen Enzyms verwendet werden. (Biochemical J. 29. 108—15. 1935. Cambridge, Biochem. Lab.) HESSE.

**St. J. von Przylecki**, *Über die intracelluläre Regulierung der Enzymreaktionen mit besonderer Berücksichtigung der Amylasewirkung*. Aus den (für ein kurzes Referat nicht geeigneten) Ausführungen ergibt sich eine große Zahl von Möglichkeiten, die der Organismus zur Regulierung der Enzymtätigkeit hat. Die Lsg. dieser Frage wird abhängen von der Vermehrung unserer Kenntnisse über den Zustand der Enzyme u. Substrate in den Zellen. — An unveröffentlichten Beobachtungen wird folgendes mitgeteilt. Nach M. Gomolinska wird durch  $Na_2SO_4$  die Hydrolyse der Stärke bedeutender als die der Dextrine verringert. Nach Baumgarten wird in Systemen, in welchen (in Ggw. von Gelatine) auf 1 Amylaseteilchen etwa 100000 Stärkemole kommen, wenn sie rasch auf  $-2^\circ$  abgekühlt u. nach dem Gelieren wieder auf  $16^\circ$  erwärmt werden, vor dem Gelieren nur eine minimale Enzymwrkg. beobachtet. Wojcik beobachtete, daß der filtrierte Auszug aus Leberpulver auf Amylase (MERCK) stark inaktivierend wirkt, obwohl das  $pH$  ohne Änderung blieb u. der zerlegte Anteil nur 20—30% der Ausgangskonz. des Polysaccharides betrug. — Die bisherige Annahme, daß Amylase leicht im Muskelauszug zu erhalten ist, bestätigt nach Filipowicz nur einen Teil der Amylase, denn dieser konnte eine Glykogenolyse 1. durch Myosinfällungen, 2. durch weitere Muskelauszüge (mit 1%  $NaHCO_3$ ) erhalten. Dabei enthält der dritte Auszug mehr Amylase als der zweite u. dieser mehr als der erste. Anscheinend ist ein Teil der Amylase an Stroma adsorbiert u. teilweise cluierbar. (Ergebn. Enzymforschg. 4. 111—46. 1935. Warschau.) HESSE.

**Toyosaku Minagawa**, *Studien über Amylosynthese*. II. *Amylosynthese von Reis*. (I. vgl. C. 1934. II. 935; III. vgl. C. 1934. II. 1787.) Von der Amylosynthase der Hefe (C. 1933. I. 791) unterscheidet sich das entsprechende Enzym im Reis durch das Verh. gegen Reagentien: Reis-Amylosynthase wird (im Gegensatz zu Amylosynthase der Hefe) von A. oder Aceton gefällt, von  $CdCl_2$  nicht gefällt;  $H_2S$  schädigt nicht; aus der Fällung mit  $HgCl_2$  kann das Enzym durch  $H_2S$  wieder frei gemacht werden; die mit  $(NH_4)_2SO_4$  hergestellte Fällung behält ihre Fällbarkeit mit A. oder Aceton; die Amylosynthase des Reises ist in Glycerin gut l. Optimale Wrkg. wird bei  $35-46^\circ$  u.  $pH = 6,2$  beobachtet. — Vermutlich liegt die Amylosynthase im Reis in Form eines Zymogens, wahrscheinlich als Eiweißkomplex vor. Eine dem Enzym des Reises entsprechende Amylosynthase findet sich in Mais, Hirse, Kartoffel u. Samen des Rispengrases. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 62—65. April 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) HESSE.

**Etsuo Takamiya**, *Studien über die Castorbohlenlipase*. VI. (V. vgl. C. 1930. II. 2392.) Ein gereinigtes Präparat von hochwirksamer Ricinuslipase ergab keine Biuretreakt., MOLISCH-Rk. oder Sterinrk., dagegen eine positive Millonrk. Das Präparat enthält 7,5% N u. 1,48% P. Das Enzym wirkt optimal bei  $pH = 4,5-5$  in Acetatpuffer bzw. bei  $pH = 5,6$  in Phosphatpuffer. Es wird durch oxydierende oder reduzierende Reagentien leicht inaktiviert. Die Lsg. in Olivenöl gibt mit dem für die Farbkr. auf Vitamin A verwendeten  $SbCl_3 \cdot CHCl_3$ -Reagens eine indigoblaue Färbung, die beim Stehen langsam in Violett übergeht. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 17. Jan. 1935. [Nach engl. Ausz. ref.]) HESSE.

**Etsuo Takamiya**, *Studien über Castorbohlenlipase*. VII. *Über die Beziehung zwischen Aktivität von hochwirksamer Ricinuslipase und verschiedenen oxydierenden und reduzierenden Substanzen*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Die Wirksamkeit der Lipase wird durch Luft oder  $H_2O_2$  verringert u. durch Cystein u. Glutathion je nach Mengo u.  $pH$  aktiviert oder verzögert. Cystin, Glucose, Fructose, HCHO u.  $NaHSO_3$  sind ohne Einfluß. (Bull. agric. chem. Soc. Japan 11. 36—37. Febr. 1935. Fukuoka [Japan], Kais. Kyushu-Univ. [Nach engl. Ausz. ref.]) HESSE.

**Benjamin H. Robbins**, *Proteolytisches Enzym im Milchsaft des Feigenbaumes (Ficus carica L.). Jahreszeitliche Änderung.* (Vgl. C. 1935. I. 1402.) In den einzelnen Jahreszeiten wird ein verschiedener Geh. an proteolyt. Enzym (Gelatine; Formoltitration) festgestellt. Am geringsten ist der Enzymgeh. im Frühsommer. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 32. 892—93. März 1935.) HESSE.

**Benjamin H. Robbins**, *Proteolytisches Enzym im Milchsaft des Feigenbaumes (Ficus glabrata). Das pH der optimalen Aktivität.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Optimum der Gelatinespaltung (Formoltitration; 35°) wird bei  $p_H = 5$  gefunden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 32. 894—96. März 1935. Nashville [Tennessee], Vanderbilt Univ.) HESSE.

**Douglas C. Harrison**, *Die Dehydrogenasen der tierischen Gewebe.* Zusammenstellung der Forschungsergebnisse über *Bernsteinsäuredehydrogenase, Äpfelsäuredehydrogenase, Milchsäuredehydrogenase,  $\beta$ -Oxybuttersäuredehydrogenase, Citronensäuredehydrogenase, Alkoholdehydrogenase, Glycerinphosphorsäuredehydrogenase, Hexosediphosphorsäuredehydrogenase, Aminosäuredehydrogenasen, Xanthindehydrogenase, SCHARDINGERS Aldehyddehydrogenase, Glucosedehydrogenase.* (Ergebn. Enzymforsch. 4. 297—332. 1935. Sheffield.) HESSE.

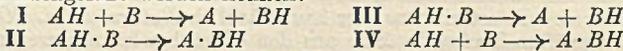
**E. Newton Harvey**, *Luciferase, das beim Leuchten von lebenden Organismen beteiligte Enzym.* Zusammenfassung der Kenntnisse über chem. Eigg. u. Herst. der Luciferase, Mechanismus u. Kinetik der Luminescenz, Redoxpotential u. photochem. Effekte. (Ergebn. Enzymforsch. 4. 365—79. 1935. Princeton, N. J.) HESSE.

**John H. Northrop**, *Die Chemie von Pepsin und Trypsin.* Zusammenfassung der Arbeiten des Vf. über *Pepsin* u. *Trypsin* mit ausführlichen Literaturhinweisen (vgl. C. 1935. I. 1256 u. frühere Mitt.). (Biol. Rev. Cambridge philos. Soc. 10. 263—82. Juli 1935.) HESSE.

**Maurice Beau**, *Das Lab und die Koagulierung der Milch.* Diese zusammenfassende Arbeit betrifft das *Lab*, das *Casein* u. die Koagulierung. Die Frage nach der etwaigen Identität von *Lab* u. *Pepsin* ist trotz zahlreicher Arbeiten noch nicht entschieden. Als „Chymosin“ wird das Ferment angesehen, das im Magen der Kälber zur gleichen Zeit wie *Pepsin* ausgeschieden wird u. das die charakterist. Fähigkeit zum Koagulieren von Milch hat. Es kommt in der Magenschleimhaut wahrscheinlich als Proenzym (*Prochymosin*) vor u. ist immer von einer (namentlich auf *Casein* gerichteten) proteolyt. Wrkg. begleitet. Diese Wrkg. kann (bei Mensch, Hund, Schwein) mit der koagulierenden Wrkg. parallel gehen; dann hat man mit einem *Pepsin* zu rechnen. Es können aber Labwrkg. u. Eiweißabbau in verschiedenem Verhältnis stehen (Kalb), so daß man das eine Enzym im Verhältnis zu anderen anreichern kann. — *Casein*, dessen Eigg. eingehend geschildert werden, ist das mit Säure ausfällbare, bzw. durch Fermente als Phosphocaseinat koagulierbare Eiweiß der Milch, das in der Milch als Calciumphosphocaseinat vorkommt, dessen Eigg. von seinem kolloiden Zustand abhängig sind. — Aus der Betrachtung der Theorien über die Labwrkg. ergibt sich folgendes: Die Koagulierung von Milch bzw. *Casein* ist ein in zwei Phasen erfolgender Vorgang: Freisetzen von sauren u. alkal. Valenzen, dann Fixieren dieser Valenzen an Ca u. Phosphorsäure unter Bldg. eines Geles von Calciumphosphocaseinat, in welchem sich das *Casein* in einem vorgeschrittenen Stadium der Polymerisation befindet (*Paracasein*). Im allgemeinen ist dieser Vorgang mit der Bldg. von I. Protein begleitet. (Ergebn. Enzymforsch. 4. 173—207. 1935. Paris.) HESSE.

**A. J. Kluyver**, *Die bakteriellen Zuckervergärungen.* Unter diesem Titel werden „die unter Sauerstoffausschluß vor sich gehenden Dissimilationsprozesse der Bakterien“ betrachtet u. zwar nur soweit, als Zuckerarten als Gärungssubstrate auftreten. Der Besprechung der einzelnen Gärungstypen geht eine kurze Übersicht über die zur Feststellung der Gärungsvorgänge verfügbaren Mittel voran. Dabei wird bemerkt, daß das „Abfangverf.“ mit Bisulfit (NEUBERG u. REINFURTH) bei der alkoh. Gärung nur zu einem Wahrscheinlichkeitsschluß berechtigt, allerdings mit einem gewissen Grade an Wahrscheinlichkeit, da der mit Bisulfit abgefangene Aldehyd ja tatsächlich in geringen Mengen bei Gärungen ohne Zusatz von Bisulfit nachweisbar ist. Auch die Tatsache, daß zahlreiche Stoffe, die als Zwischenprodd. in Frage kommen, in labiler Form von der lebenden Zelle angegriffen werden können, während ihre stabile Form unvergoren bleibt, ferner die Tatsache der tox. Natur mancher angeblicher Zwischenprodd. (die aber häufig von der Konz. abhängt) zeigen, daß der Nachweis für das Auftreten eines Zwischenprod. immer nur indirekter Natur sein kann; es handelt sich also stets nur um Wahrscheinlichkeitsschlüsse. Als Anhaltspunkte für die Beurteilung der Wahrscheinlichkeit eines angenommenen Rk.-Schemas dienen nach Vf.: 1. Be-

vorzugung derjenigen Rkk., die auch aus der Chemie der leblosen Materie bekannt geworden sind; 2. in weniger klaren Fällen sollte man Anschluß an eingehender studierte analoge Vorgänge suchen; 3. das Schema sollte auf einfache Weise eine Erklärung geben für die Änderungen, welche unter dem Einfluß veränderter äußerer Bedingungen auftreten, so wie das NEUBERGSche Schema der alkoh. Gärung die verschiedenen Vergärungsformen leicht verständlich macht; 4. der wichtigste Punkt ist die experimentelle Nachprüfung der aus einem Schema sich ergebenden quantitativen Verhältnisse. (Stoffwechselbilanzen u. zwar sowohl C-Bilanz als auch Oxydoreduktionsbilanz.) — Nach Ansicht des Vf. wird sich die Annahme gut definierter organ. Verb. als Zwischenprod. nicht aufrecht erhalten lassen (ähnlich hat NORD die Zwischenprod. lediglich als „Umwandlungsphasen“ angesehen). Vor allem dürfte aber die von HABER u. WILLSTÄTTER aufgestellte Radikalkettentheorie der biochem. Vorgänge allgemeine Beachtung finden. — Unter diesen Gesichtspunkten werden besprochen: Äthylalkohol: Gärung durch *Termobacterium mobile* (die sich wahrscheinlich nach dem Schema des anaeroben Zuckerabbaues durch Hefe vollzieht). — Die durch *Zymosarcina ventriculi* (JAN SMIT, Die Gärungssarcinen, Jena 1930) hervorgerufene Gärung, welche nach Befunden des Vf. (zusammen mit Frateur) in % des vergorenen Zuckers liefert: 74,7% CO<sub>2</sub>, 43,7 A., 0,46 H<sub>2</sub>, Essigsäure 6,6%, Acetylmethylcarbinol 1,7%, Ameisensäure 0,8%; hier war also die im Schema der alkoh. Gärung geforderte Aktivierung u. Übertragung von H<sub>2</sub> durch Auftreten des Wasserstoffgases gleichsam ad oculos demonstriert. — *Milchsäuregärung*, bei der nach S. ORLA-JENSEN (*The lactic acid bacteria*, Kopenhagen 1919) nach den beiden Gärungstypen (entweder vollständige Überführung in Milchsäure oder gleichzeitige Bldg. von A., CO<sub>2</sub> + Essigsäure) die Organismen als homofermentative bzw. heterofermentative unterschieden werden. — Eingehend werden dann die Gärungen durch *Bact. coli*, *B. typhosum* u. *B. aerogenes* besprochen u. die auf Grund der Arbeiten von M. A. Scheffer (Diss. Delft 1928) aufgestellten Schemata wiedergegeben. — Es folgen: *Propionsäuregärung*, *Buttersäure-* u. *Butylalkoholgärung* [Schemata nach Donker (Diss. Delft 1926)], die durch Bakterien der Gattung *Aero bacillus* hervorgerufenen Gärungen (für die nach DONKER dieselben Teiltrkk. wie bei Butylalkoholgärung anzunehmen sind), sowie schließlich die *Methan-*gärung. — Alle betrachteten Gärungsvorgänge lassen sich zurückführen auf eine Kette von Rkk., von denen jedes Glied [abgesehen von den einleitenden Veresterungen (Phosphorylierung) u. Esterspaltungen] eine intramolekulare oder intermolekulare Oxydoreduktion (gekuppelte Dehydrierung u. Hydrierung) darstellt. Da auch Atmung u. die synthet. Prozesse in der Zelle sich auf eine Kette von katalyt. Oxydoreduktionsvorgängen zurückführen lassen, würde der Kern der ganzen Biochemie im folgenden Schema zusammengefaßt werden können:



Wichtig ist dabei die Frage, ob man nicht neben enzymat. auch noch nichtenzymat. Vorgänge annehmen muß, wobei die letzteren dann „wahre“, nur unter dem Einfluß der „intakten lebenden Substanz“ vor sich gehende Stoffwechselprozesse sein würden. Vf. kommt aber zu einer Ablehnung dieser Zweiteilung. Wenn bestimmte synthet. Vorgänge sich nicht „enzymat.“ außerhalb der Zelle reproduzieren lassen, so liegt das nur daran, daß derartige lange Rk.-Ketten einer harmon. Folge von ganz bestimmten (aus den zahlreichen möglichen ausgewählten) Elementarrkk. bedürfen u. daß diese erforderliche Harmonie nur in der lebenden Zelle sich findet. Da eine einzelne Zelle (z. B. von *Pseudomonas putida* nach L. D. den Dooren de Jong [Diss. Delft 1926]) mehr als 100 verschiedenartige organ. Verb. als Nährsubstrat verarbeiten kann, was die Vorstellung eines eigenen Katalysators für jede dieser Rkk. ad absurdum führen würde, kommt Vf. zur Annahme, daß in jeder Zelle nur ein einziges, die Oxydoreduktion bewirkendes katalyt. System vorhanden ist. Es wird dabei nicht die Spezifität für die Biokatalysatoren im allgemeinen verneint, sondern nur für das in ein u. derselben Zelle wirkende Oxydoreduktionssystem. (Für die Hydrolasen ist die Spezifität eine fest begründete Erfahrungstatsache). Selbstverständlich werden auch die Oxydoreduktasen eine Spezifität von Zelle zu Zelle zeigen. (Ergebn. Enzymforschg. 4. 230—72. 1935. Delft, Holland, Univ.) HESSE.

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

Fred L. Mohler und Lauriston S. Taylor, *Eine Bemerkung über baktericide Wirkungen von Röntgenstrahlen*. Die Wrkg. von Röntgenstrahlen in Fl. ist in Ioni-

sationskolonnen entlang den Bahnen der Sekundärelektronen lokalisiert. Vff. nehmen an, daß die biol. Wrkkg. in diesen Kolonnen auftreten, u. berechnen aus dem effektiven Stoßquerschnitt der Kolonne bei Colibacillen die experimentellen Ergebnisse von WYCKOFF u. RIVERS (J. exp. Medicine 51 [1930]. 921) über die Tötung dieser Bacillen durch Kathoden- u. Röntgenstrahlen. Kathodenstrahlen von 155 kV geben einen Querschnitt von  $0,68 \times 10^{-10}$  qcm. Röntgenstrahlen des Wellenbereiches  $0,56-4 \text{ \AA}$  geben Werte zwischen  $0,72 \times 10^{-10}$  u.  $2,6 \times 10^{-10}$  qcm. Da der Querschnitt des Bacillus etwa  $10^{-8}$  qcm beträgt, so ist der Durchgang einer Kolonne durch den Bacillus im allgemeinen nicht tödlich. Die Kolonne muß durch einen besonderen Punkt des Bacillus gehen, um seinen Tod zu bewirken. (J. Res. nat. Bur. Standards 13. 677-79. 1934. Washington.)

SKALIKS.

**Felix Spengler**, *Die keimtötende Wirkung des Speichelrhodanids in Salzsäure*. In einer größeren Vers.-Reihe an Bact. coli u. an Staphylokokken konnte Vf. feststellen, daß das Kaliumrhodanid des Speichels in vitro die keimtötende Kraft der HCl erhöht, die in ihrer Konz. u. Dissoziation der des Magensaftes entspricht. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 85. 307-13. 29/7. 1935. Leipzig, Univ. Hyg. Inst.) FRANK.

**R. Berge**, *Zephivrol und seine bactericide Wirkung*. Desinfektionsverss. mit Zephivrol (I. G. FARBEN), das das Chlorid eines bas. Phenolderiv. enthalten soll. Die 5%ig. Lsg. hatte sämtliche 3 Testbakterienstämme bereits nach  $\frac{1}{2}$  Min. abgetötet, die 1%ig. benötigte  $\frac{1}{2}-1$  Min., während bei 0,5%ig. Verdünnung die Abtötungszeit zwischen 2-5 Min. liegt. Vernickelte Instrumente wurden nicht angegriffen. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 43. 455-56. 20/7. 1935. Hannover, Tierärztl. Hochsch.) FRANK.

**Alb. J.-J. van de Velde**, *Die Sterilisierung von biologischen Pulvern*. V. (IV. vgl. C. 1931. II. 2624.) Mehle u. Enzypulver können mit CS<sub>2</sub> in der Kälte sterilisiert werden. Zur Sterilisierung von Erde muß dagegen auf 46° erwärmt werden u. dies dreimal mit dazwischenliegender freiwilliger Verdampfung wiederholt werden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. [5] 20. 816-23. 1934. Gent, Univ.) HESSE.

**L. M. Horowitz-Wlassowa** und **N. W. Novotelnow**, *Zur Frage der Zersetzung der Pentosane und der Pentosen durch Mikroorganismen*. Die Fähigkeit, Pentosane zu hydrolysieren, ist vorzugsweise den Schimmelpilzen, wie Aspergillus, Penicillium, Dematium u. a. eigen. Die gebildeten Pentosen können von einigen Pilzen, wie Sterigmatocystis, unter Bldg. organ. Säuren, wie Citronen- u. Oxalsäure, vergoren werden. Die Hefen scheinen nicht imstande zu sein, Pentosen zu vergären, bis jetzt veröffentlichte Angaben scheinen nicht einwandfrei zu sein. Außer den Pilzen sind verschiedene Bakteriengruppen, wie Aerobacter, Fäulnisbakterien, Buttersäurebildner, fähig, Pentosen zu vergären. B. lactis aerogenes vergärt die Säurehydrolysate der Baumwollsamensamen u. der Hülsen der Sonnenblumensamen unter Bldg. von Milchsäure, Essigsäure u. CO<sub>2</sub>. Dasselbe gilt für den B. esterificans, der hauptsächlich Buttersäure u. CO<sub>2</sub> ergibt. Die von den Vff. geprüften Proßrückstände aus den Ölmühlen können wegen ihres hohen Geh. an Pentosanen für die Gewinnung verschiedener organ. Säuren (Essig-, Milch-, Butter-, Citronen-, Oxalsäure) benutzt werden. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 91. 468-81. 6/4. 1935. Leningrad.) KOBEL.

**Robert A. Greene**, *Untersuchungen über die Proteinsynthese durch die Gattung Azotobacter*. 4 verschiedene Spezies von Azotobacter wurden in N-freiem Mannitagar gezogen u. die Kulturen analysiert. Hierbei ergaben sich große Übereinstimmungen zwischen A. Vinelandii u. agilis, sowie A. chroococcum u. Beijerinckii. Hieraus werden Rückschlüsse auf gleiches N-Fixierungsvermögen gezogen. Von den verschiedenen N-Bindungsformen waren Arginin u. Lysin nur in Spuren nachweisbar, Tyrosin, Tryptophan, Cystin u. Histidin waren etwas reichlicher vorhanden, ca. 40% des Gesamt-N lag in der Nichtbasenfraktion vor, z. B. als Glycin, Alanin u. dgl. Glutathion ließ sich in allen Fällen wenigstens qualitativ nachweisen. Schließlich wurde festgestellt, daß die Proteine hauptsächlich als Globuline, Gluteline u. Albumine vorliegen. (Soil Sci. 39. 327-36. Mai 1935. Arizona.) GRIMME.

**C. Carrié** und **A. St. von Mallinckrodt-Haupt**, *Die Porphyrinbildung durch pathogene Hautpilze*. Mit einer Vorbemerkung von **H. Th. Schreus**, (Arch. Dermatologie Syphilis 170. 521. 1934. Düsseldorf, Hautklin. Medizin. Akad.) PFLÜCKE.

#### E<sub>4</sub>. Pflanzenchemie und -physiologie.

**Alfred Clark** und **Roy Basil Waters**, *Das Vorkommen eines Sapotoxins in Xanthosoma atrovirens, einer tropischen Futterknolle*. In der Pflanze wurde ein stark tox. Sapotoxin, für welches der Name Tanniatoxin vorgeschlagen wird, gefunden. 0,1 mg

genügen zur Tötung einer Ratte. Das Sapotoxin hämolysiert Blut *in vitro* u. verwandelt das Hämoglobin in Hämatoporphyrin. (Biochemical J. 28. 1131—34. 1934.) SCHÖNFELD.

**Othmar Ruthner** und **Julius Zellner**, *Zur Chemie der höheren Pilze*. 23. *Geaster fimbriatus Fr. und Polystictus velutinus Pers.* (22. vgl. C. 1933. II. 2150.) Im Pilz *Geaster fimbriatus Fr.* wurden nachgewiesen an Fettsäuren reiches Fett, dessen Unverseifbares ein *Ergosterin-Fungisteringemisch* enthält; *Mannit*; sehr wenig *Harnstoff*; Polysaccharide u. ein brauner Farbstoff. — Aus dem an einer abgestorbenen Grauerle gesammelten Pilz *Polystictus velutinus Pers.* wurden isoliert 2 den aus anderen Pilzen erhaltenen cerebrinartigen Stoffen nahe verwandte Substanzen vom F. 98° u. F. 130°, die außer C, H u. O etwas N enthielten; *Ergosterin*; *Mykose*,  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2 H_2O$ ; Fett, dessen feste Fettsäuren bei 60° schm. u. dessen fl. Fettsäuren hauptsächlich aus *Ölsäure* bestanden; ein gerbstoffartiger Körper; sehr geringe Mengen *Glucose* u. *Cholin*, sowie ca. 1% des Pilzes an einem *Polysaccharid*, gelbliches Pulver, das mit 10%/ig.  $H_2SO_4$  als Haupthydrolysenprod. *Glucose* u. mit sd. verd. HCl sehr kleine Mengen *Pentosen* lieferte. (Mh. Chem. 66. 76—80. Juni 1935. Wien, Bundeslehranstalt für chem. Inst.) BEHRLE.

**Julius Zellner**, *Zur Chemie der Flechten*. 4. *Gyrophora Dillenii (Tuck.) Müll. Arg. und Parmelia furfuracea L.* (3. vgl. C. 1934. I. 2765.) Der Acetonauszug der nordamerikan. Flechte *Gyrophora Dillenii* enthält *Ergosterin*; carotinartige Körper; Fettsäuren u. an Flechtensäuren *Gyrophorsäure* u. wahrscheinlich *Lecanorsäure*. Der mit sd. A. aus dem mit Aceton extrahierten Material gewonnene Extrakt enthielt *Mannit*; *Glucose*; ein dem Lichenin sehr ähnliches, aber in A. viel löslicheres *Polysaccharid*. Das mit Aceton u. A. erschöpfte Flechtenpulver gab an h. W. noch *Lichenin* ab. — Der Acetonextrakt von *Parmelia furfuracea* enthielt ein *Ergosterin-Fungisteringemisch*; Fettsäuren; *Atranorin*; eine Verb. vom F. 185°, die an die *Hypogymnole* (3. Mitt.) erinnert; *Physodsäure*,  $C_{20}H_{22}O_6$ , F. 199°. Im A.-Extrakt des mit Aceton erschöpften Flechtenmaterials fand sich *Erythrit*; *Glucose* in sehr geringer Menge u. als Hauptprod. ein *Polysaccharid*. Die Flechte enthält auch reichlich *Lichenin*. (Mh. Chem. 66. 81—86. Juni 1935. Wien, Bundeslehranstalt f. chem. Ind.) BEHRLE.

**Edmund W. Yemm**, *Die Atmung von Gerstenpflanzen*. I. *Methode zur Kohlenhydratbestimmung in Blättern*. Nach einer krit. Besprechung der Methoden zur Best. der einzelnen Zuckerarten bringt Vf. eine Arbeitsweise zur Analyse von Pflanzenextrakten. 5—10 g in kleine Streifen geschnittene Blätter werden zunächst mit 200 ccm A., dann zweimal mit je 75 ccm sd. 80%/ig. A. je 4 Stdn. lang unter Rückfluß ausgezogen u. die vereinigten alkoh. Auszüge bei 3—4 cm Hg unter Durchleiten von Luft abdest. Der Rückstand wird nach Aufnahme mit W. mit neutralem Pb-Acetat geklärt u. mit Phosphat entbleit, das Filtrat wird mit möglichst wenig Holzkohle entbleit. Unter Umständen kann es nötig sein, die Pb-Klärung durch eine Behandlung mit  $Al(OH)_3$  zu ersetzen. Die Best. der einzelnen Zuckerarten erfolgt jodometr. bzw. nach HAGEDORN-JENSEN. — Zur Best. des nicht vergärbaren Nichtzuckers werden 20 ccm der Lsg. mit 5 ccm 10%/ig. Hefelsg. unter Durchleiten von Luft bei 35° vergoren, dann mit  $Al(OH)_3$  geklärt. Im Filtrat Best. nach HAGEDORN-JENSEN. — *Fructose* bestimmt man am besten nach LEHMANN. Soll auch die Stärke in den Blättern bestimmt werden, wird das mit A. extrahierte Material bei 100° getrocknet, fein gepulvert u. dann mit 50 ccm W. 1 Stde. lang im W.-Bade erhitzt, darauf mit 10 ccm 1,5%/ig. Takadiastelslg., 10 ccm  $\frac{1}{6}$ -mol. Acetatpufferlg. ( $pH = 5,2$ ) u. 5 Tropfen Toluol 36 Stdn. bei 32° stehen gelassen, dann aufgeköcht, abfiltriert, geklärt u. im Filtrat der reduzierende Zucker bestimmt. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 117. 483—504. 1/6. 1935. Oxford.) GRIMME.

**Edmund W. Yemm**, *Die Atmung der Gerstenpflanzen*. II. *Kohlenhydratkonzentration und Kohlensäurebildung in welkenden Blättern*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. der Inhaltsstoffe von welkenden Blättern ergab, daß zu Beginn des Welkens ein oxydativer Abbau von Kohlenhydraten stattfindet, begleitet von starker  $CO_2$ -Abgabe, welche so stark werden kann, daß auch Nichtkohlenhydrate mit abgebaut werden. Es ist wahrscheinlich, daß hierbei auch die Proteine in Mitleidenschaft gezogen werden. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. B. 117. 504—25. 1/6. 1935. Oxford.) GRIMME.

**D. L. Sahasrabudde** und **M. M. Kibe**, *Eine Untersuchung über die chemischen Umwandlungen während der Bildung und der Keimung des Reiskornes*. Es wurden voneinander unabhängig untersucht: der Chemismus während der Bldg. des Reiskornes, der Chemismus vom Augenblick des Säens bis zur vollen Ausbildg. des Keimlings u. die

Wirkungsweise der Stärkehydrolysierenden Enzyme während der Keimung. (J. Univ. Bombay 3. 121—34. 1934.) LINSER.

**Alec Walter Greenhill** und **Albert Charles Chibnall**, *Die Ausschwitzung von Glutamin durch ausdauerndes Raygras*. Ausdauerndes Raygras zeigt nach Düngung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  unter gewissen Umständen Ausschwitzungen von Glutamin, welches im Stoffwechsel Asparagin ersetzen kann. (Biochemical J. 28. 1422—27. 1934.) GRIMME.

**A. Jhillet** und **R. Zitti**, *Molinia coerulea Moench, eine giftige Graminee, enthält Blausäure*. Es wurde in den Blüten ein emulsionspaltbarer Blausäurekomplex gefunden, der die Giftigkeit der Pflanze bedingt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 617—18. 1934.) LINSER.

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

**C. Antoniani**, *Über das Verhältnis von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glycerinphosphorsäure im Lecithin des menschlichen Gehirns*. Im Lecithin aus dem menschlichen Gehirn von Erwachsenen, Neugeborenen u. Föten überwiegt die  $\beta$ -Glycerinphosphorsäure über die  $\alpha$ -Form. Sie macht 66—80% aus. (Arch. Scienze biol. 18. 420—25. Mailand, Höheres landwirtschaftl. Inst.) GEHRKE.

**Thomas Percy Hilditch**, **Edwin Charles Jones** und **Arthur James Rhead**, *Das Körperfett der Hühner*. Unters. des Fettes von Light Sussex-Hennen nach der Methode der Methylsterfraktionierung (vgl. BANKS, HILDITCH u. JONES, C. 1934. II. 2695). Zur Unters. gelangten die Fette aus den Bauch-, Magen- u. Genickpartien welche unter sich nur wenig verschieden waren. Andererseits zeigen sie spezif. Eigg., welche sie einerseits von den Depotfetten der Rinder-, Schweinefette usw., andererseits von den Seetierölen unterscheiden. Sie enthalten etwa 30—35% gesätt. Fettsäuren. Etwa 65% der Säuren gehören der  $\text{C}_{18}$ -Reihe an, u. zwar 35—38% Ölsäure u. 20—22% Linolsäure; noch höher ungesätt.  $\text{C}_{18}$ -Säuren wurden nicht nachgewiesen. Gefunden wurden Spuren bis 1,3% ungesätt.  $\text{C}_{20}$ — $\text{C}_{22}$ -Säuren u. 7—8% *Palmitoleinsäure*. Die Ggw. von 65—68% ungesätt. Fettsäuren im Depotfett eines Tieres mit so hoher Körpertemp. beweist, daß die Körpertemp. keinesfalls ein entscheidender Faktor für die Zus. der Depotfette sein kann. Unter den gesätt. Fettsäuren findet man sehr geringe Mengen (bis 1,2% der Gesamtsäuren) Myristinsäure, nur 5—7% Stearinsäure. Ihr Palmitinsäuregeh. (25—30 Mol.-%) ist dagegen prakt. ebensogroß, wie bei allen anderen Landtier-Reservefetten. Fischmehlfütterung hatte auf den Palmitoleinsäuregeh. keinen Einfluß. (Biochemical J. 28. 786—95. 1934. Liverpool.) SCHÖNFELD.

\* **Ryuta Usui**, **Tamoto Miwa** und **Koiti Aoki**, *Über den Zusammenhang des Kreatinstoffwechsels mit der Funktion der Geschlechtsdrüsen*. Die Behandlung von Greisen u. von Addisonkranken mit täglich 15 M.-E. *Enarmon* senkte die im Harn ausgeschiedene Kreatinmenge beträchtlich. (Klin. Wschr. 14. 720—21. 18/5. 1935. Tokio, Städt. Pflegeanstalt „Yo-Iku-In“, Klinik.) WADEHN.

**A. M. Hain**, *Die Physiologie der Schwangerschaft bei der Ratte: Eine hormonale Untersuchung über den Mechanismus der Geburt. Wirkung des vor der Geburt an das Muttertier (Ratte) verabreichten Östrins*. Bei Ratten tritt nach vielen Östrininjektionen ein „verzögerter“ Abort (d. h. 36—72 Stdn. nach der letzten Injektion) sehr viel weniger häufig ein als bei Mäusen. Kein Fall von unmittelbarem Abort (1—6 Stdn. nach der letzten Injektion) wurde beobachtet. Nach großen Östringaben war die Tragzeit manchmal um 3—5 Tage verlängert. Nachfolgende Injektion von Hypophysenvorderlappenextrakt erhöhte die Prozentzahl von „verzögertem“ Abort nicht bedeutend. Bei allen überlebenden weiblichen Föten, deren Mütter am Ende der Schwangerschaft mit großen Dosen Östrin behandelt waren, trat eine Modifikation des Urethers auf (vgl. Abb. im Original). (Quart. J. exp. Physiol. 25. 131—43. 1935. Edinburgh, Univ., Inst. of Animal Genetics.) WESTPHAL.

**Israel S. Kleiner**, **Abner I. Weisman** und **Harry Barowsky**, *Eine Prüfung des neuen biologischen Testes für Hormone im Schwangerenarn*. Vorl. Mitt. Bei der Prüfung von 21 Harnproben von Schwangeren im Test an der Legeröhre des weiblichen Bitterlings waren nur 9 Ergebnisse positiv. Positive Ergebnisse wurden aber auch erhalten mit dem Harn von nicht graviden, n. menstruirenden Frauen, von Frauen nach der Menopause, von Männerharn oder auch von gekochtem Schwangerenarn. Auf Grund dieser Befunde ist der Fischtest keine spezif. Rk. auf Schwangerschaft. (J. Amer. med. Ass. 104. 1318—19. 13/4. 1935. New York, The New York Homeopathic Medical College and Flower Hospital, Departm. of Physiology and Physiol. Chem.) WESTPH.

**M. A. Khayyal** und **C. M. Scott**, *Die Wirkung von Ovarialextrakten auf den Sauerstoffverbrauch des Uterus*. Frische Follikelfl. von Kuhovarien enthält eine Substanz,

die den Sauerstoffverbrauch des isolierten Mäuseuterus erhöht; sie ist weder mit Östrin noch mit dem Corpus luteum-Hormon ident., auch wurde sie im Blutserum von Männern u. Frauen nicht aufgefunden. Es wird angenommen, daß der Stoff unter der Wrkg. der Hypophysenvorderlappenhormone aus dem Ovarium ausgeschüttet wird, die letzteren haben jedoch keinen direkten Einfluß auf den Sauerstoffverbrauch des isolierten Uterus. Thyroxin beschleunigt den Sauerstoffverbrauch des isolierten Mäuseuterus, männliches Hormon nicht. (Quart. J. exp. Physiol. 25. 77—83. April 1935. Edinburgh, Univ., Departm. of Pharmacology.) WESTPHAL.

**Leo Loeb;** *Östrogene Hormone und Krebsgenese.* Übersicht über die carcinogenen Substanzen u. über die östrogenen Stoffe; chem. Beziehungen zwischen ihnen. Eine direkte Beziehung zwischen der carcinogenen Wrkg. der Teer-KW-Stoffe u. der der östrogenen Hormone besteht nicht. (J. Amer. med. Ass. 104. 1597—1601. 4/5. 1935. St. Louis, Washington Univ. School of Medicine, Departm. of Pathology.) WESTPHAL.

**J. Thornwell Witherspoon,** *Der hormonale Ursprung der Uterusfibroide: eine Hypothese.* Auf Grund der vorliegenden Literatur wird ein patholog. u. klin. Bild der kausalen Zusammenhänge zwischen langandauernder Wrkg. östrogenen Stoffe (viele Follikelcysten) u. der Entstehung einer Hyperplasie des Endometriums sowie schließlich von Uterusfibroiden (Fibromyome oder Sarkome) diskutiert. Ein ähnlicher Zusammenhang ergibt sich für die Brustdrüse. (Amer. J. Cancer 24. 402—06. Juni 1935. Tulane, Univ., School of Medicine, Departm. of Gynecol.) WESTPHAL.

**Alexander Lipschütz,** *Über den Einfluß von Östrininjektionen auf das Gleichgewicht zwischen den gonadotropen Hormonen des Hypophysenvorderlappens bei der männlichen Ratte.* Injektion von unreinem Östrin bewirkte bei n. erwachsenen Rattenmännchen eine Verminderung des luteinisierenden Faktors der Prähypophyse bei gleichbleibender oder manchmal sogar erhöhter östrogenen Wirksamkeit. Mit größeren Mengen Östrinprähypophyse läßt sich auch die Luteinisierung erreichen. Als Ursache wird eine durch die Östrininjektionen hervorgerufene Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den beiden gonadotropen Hormonen angesehen. (Quart. J. exp. Physiol. 25. 109—20. 1935. Chile, Univ. of Concepción, Inst. of Physiology.) WESTPHAL.

**Giuliano Lucarelli,** *Die Wirkung des hypophysären Sexualhormons auf verschiedene endokrine Drüsen (Pankreas, Nebennieren, Hypophyse, Schilddrüse) nach Ligatur der Deferentien.* Infantile u. erwachsene Meerschweinchen erhalten eine Ligatur der Vasa deferentia u. werden danach mit Prolan behandelt. Die LANGERHANSschen Inseln, Nebennieren u. Schilddrüsen bleiben unverändert. Der Hypophysenvorderlappen zeigt neben Hypertrophie u. Hyperplasie die sogenannten Schwangerschaftszellen. (Biochim. Terap. sperm. 20. 10—13. Florenz, Univ., Inst. f. patholog. Anatomie.) GEHRKE.

**Giacomo Pighini,** *Das Hypophysenvorderlappenhormon und der männliche Genitalapparat. Beitrag zum Problem der Geschlechtsreifung.* Verss. an infantilen u. erwachsenen männlichen Ratten mit Extrakt aus menschlichen Hypophysenvorderlappen mit physiol. NaCl-Lsg. Diese Extrakte verursachen bei Infantilen eine vorzeitige Reife der Gonaden u. beträchtliche Hypertrophie der Vasa deferentia, Samenblasen, Prostata u. Penis. In großen Dosen bewirken sie Degeneration der Samenkanäle u. Hypertrophie des interstitiellen Teiles der Hoden. Der Eintritt der Pubertät wird unter Vorderlappenbehandlung beim Männchen weniger beschleunigt als beim Weibchen. Das wird der größeren somat.-psych. Differenzierung des Männchens in dieser Entwicklungsphase zugeschrieben. (Biochim. Terap. sperm. 20. 161—83. Psychiatr. Inst. Reggio Emilia.) GEHRKE.

**Bruce Webster,** *Wirkung des Hypophysenvorderlappen-gleichen Prinzips aus Schwangerenharn auf den Descensus testicularum beim Manne.* 11 Männer im Alter von 5 bis 26 Jahren, bei denen der Descensus testicularum ausgeblieben war, wurden mit 2000—5000 R.-E. Schwangerenharnextrakt behandelt. In 10 Fällen (kein Effekt bei dem 26-jährigen Manne) erfolgte der Descensus der kryptorch. Hoden während der Behandlungsperiode. Nach dem Descensus war kein Anstieg in der Exkretion des „männlichen“ Hormons zu beobachten. (J. Amer. med. Ass. 104. 2157—60. 15/6. 1935. New York, Cornell Univ., Med. Coll. New York Hosp. and Dep. of Med.) WESTPH.

**Hermann Eitel und Arnold Loeser,** *Die antithyreotrope Schutzkraft des Blutes.* (Vgl. C. 1935. I. 1576.) Wird einem Meerschweinchen 6 Tage lang je 2 ccm Hammelserum injiziert, so bleibt die am 5. u. 6. Tage einsetzende Zuführung von je 5 Einheiten des thyreotropen Hormons fast ganz ohne Einw. auf die Meerschweinchenschilddrüse. Diese Hemmung beruht nicht auf einer direkt neutralisierenden Wrkg. des Hormons,

denn gemeinsame Injektion von Hormon u. Serum — 2 Tage durchgeführt — gibt annähernd den vollen Hormoneffekt. Die hemmende Wrkg. der Seruminjektionen ist eine indirekte u. beruht darauf, daß unter ihrem Einfluß der Geh. der Prähypophyse an thyreotropem Hormon absinkt. Die Hypophyse einer Ratte oder eines Meerschweinchens, die mit Serum injiziert worden sind, enthält weniger thyreotropes Hormon als die Hypophyse n. Tiere. — Anstieg u. Abstieg der antithyreotropen Schutzkraft des Blutes wurde beim Hammel nach täglicher Injektion von 1000 Einheiten thyreotropen Hormons bestimmt. Das Maximum wurde in der 4. u. 5. Woche erreicht, worauf die antithyreotrope Schutzkraft — bei fortgesetzten Injektionen — bis zur 10. Woche etwa wieder zur Norm zurücksank. Nach Entfernung der Schilddrüse sank die Schutzkraft auf 0. Das antithyreotrope Schutzvermögen ist daher stark abhängig vom Funktionszustand der Schilddrüse. (Naunyn-Schmiedeberg Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 177. 737—51. 18/2. 1935. Freiburg i. Br., Univ., Pharmacol. Inst. u. Chirurg. Klin.) WADEHN.

**Paul Engel**, *Gegenhormone und Zirbeldrüse*. Nach der Vorbehandlung mit gonadotropem Hormon wurde im Blute von Kaninchen in Übereinstimmung mit COLLIP u. EHRlich das Auftreten eines antigonadotropen Stoffes (Auswertung an infantilen weiblichen Ratten gegen gonadotropes Hormon aus Placenta u. Hypophyse) festgestellt. Mit Zirbelextrakten wurden ähnliche Rkk. ausgel., jedoch kann mit den Seren der behandelten Kaninchen an der Scheide kastrierter weiblicher Mäuse kein Schollenstadium erzeugt werden; die Frage nach dem Zusammenhang des antigonadotropen Faktors mit der Zirbeldrüse ist noch nicht zu entscheiden. (Klin. Wschr. 14. 970—71. 6/7. 1935. Wien, II. Chirurg. Univ.-Klinik.) WESTPHAL.

**Harold John Phelps**, *Die Reaktion des isolierten Meerschweinchenuterus gegenüber Histamin*. Bei steigender  $p_H$ -Zahl ( $p_H = 7,2$  bis  $p_H = 7,8$ ) nimmt die Reaktionsempfindlichkeit des isolierten Meerschweinchenuterus gegenüber Histamin zu. Bei wachsender  $p_H$ -Zahl wächst die Menge des nicht ionisierten Histamins in der Lsg. u. zwar in dem genannten  $p_H$ -Bereich im Verhältnis 1:1,3. Man darf daher annehmen, daß die Wrkg. des Histamins auf der Adsorption von nichtionisiertem Histamin an der Zelloberfläche des Meerschweinchenuterus beruht. (Biochemical J. 29. 1043—47. Mai 1935. Cardiff, Physiol. Inst.) WADEHN.

**Gian Carlo Besozzi und Roberto Zanini**, *Das Glutathion im Blut und in den Organen bei experimenteller Anämie*. Kaninchen werden durch Phenylhydrazininjektion oder durch Aderlaß anäm. gemacht. In diesem Zustande zeigen sie eine beträchtliche Abnahme des Glutathiongeh. in den Organen u. im Gesamtblut, aber eine Zunahme in den Erythrocyten. Mit dem Verschwinden der Anämie kehrt der n. Glutathiongeh. zurück. Die Vermehrung des Erythrocytenglutathions wird als Abwehrkrk. des Organismus gegen die Verminderung der Oxydationsfähigkeit aufgefaßt. (Arch. Scienze biol. 18. 497—505. Pavia, Univ., Physiol. Inst.) GEHRKE.

**Heinrich Waelsch, Sigurd Kittel und Andreas Busztin**, *Die Bewegung der Mineralstoffe zwischen Blutkörperchen und Plasma und die Grundformen der Permeation*. Der Ausgleich der Mineralstoffe im entnommenen menschlichen Blut erfolgt unter Wanderung der einzelnen Stoffe im Sinne des Konz.-Gefälles zwischen Blutkörperchen u. Plasma unter starken Schwankungen. Die Wanderung der Mineralstoffe unter Schwankungen, die bei K, Mg, Na u. Ca gezeigt werden konnte, erschwert die Kenntnis der Plasmazus. im Zeitpunkt der Blutentnahme. Der Vers. einer Extrapolation führt zu Plasmawerten von 14 bis 16 mg-% Ca, 380 mg-% Na, 10—15 mg-% K, 1—1,5 mg-% Mg, so daß während des Stehens des Blutes oder während der Gerinnung 4—6 mg-% Ca u. 30—100 mg-% Na aus dem Plasma in die Blutkörperchen, 10—15 mg-% K u. 1—1,5 mg-% Mg aus den Blutkörperchen in das Plasma auswandern. Es ergibt sich daraus, daß die Serumzus. als Ergebnis eines von der Gerinnung unterbrochenen Ausgleichsvorgangs zwischen Blutkörperchen u. Plasma anzusehen ist u. die Serumwerte nur mit Vorsicht in Beziehung zu physiol. oder patholog. Vorgängen im Organismus gesetzt werden können. Außerdem ergibt sich eine neue Bezugsbasis für die Entstehung der eiweißarmen Körperfl. Die Schwankungen, unter denen sich die Bewegung der Mineralstoffe vollzieht, zeigen untereinander Beziehungen im Sinne von Gegen- oder Gleichsinnigkeit. So zeigen die Bewegungen des K u. Na in ihren Schwankungen bei einer großen Zahl von Gesunden u. Erkrankten eine Gegensinnigkeit von 70 bis 80%. Diese Gegensinnigkeit ist im Blute von Diabetikern weitgehend aufgehoben. Während bei einer großen Zahl von Gesunden u. Erkrankten immer die steigende Tendenz der K-Kurve erfaßt werden konnte, fällt im Blut von tumortragenden Men-

schen in einem hohen Prozentsatz die K-Kurve in der ersten Zeit, d. h. es wandert das K in die Blutkörperchen hinein. An Modellverss. kann gezeigt werden, daß Schwankungen bei der Bewegung von Mineralstoffen immer dann auftreten, wenn die Mineralstoffe in oder aus kolloiden Eiweißlsgg. diffundieren, wodurch die Bewegung zwischen Blutkörperchen u. Plasma als allgemeine Gesetzmäßigkeit erkannt werden konnte. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 234. 27—53. 19/6. 1935. Prag, Med.-chem. Inst. d. Dtsch. Univ.) GUGGENHEIM.

**B. Lustig und E. Mandler**, *Zur Kenntnis der Globuline und Albumine des Serums. VII. Der Tyrosin- und Cystingehalt der Eiweißkörperunterfraktionen von Cirrhose-, Sarkom- und Carcinompunktionsflüssigkeiten.* (VI. vgl. C. 1932. II. 1798.) Vff. bestimmen den Cystin- u. Tyrosingeh. der Eiweißkörperunterfraktionen von sarkomatösen, cirrhot., carcinomatösen Punktionsfl. u. eines durch cardiale Stauung bedingten Punktates. Es zeigte sich, daß alle Best.-Methoden, die ohne gesonderte Hydrolyse u. Isolierung der betreffenden Aminosäure die Best. derselben direkt im Eiweißkörper auf colorimetr. Wege versuchen, nur qualitativen Wert besitzen. Tyrosin u. Tryptophan) wurden nach FOLIN u. CIOCALTEU unter Berücksichtigung der Verbesserungen nach Mc FARLANE bestimmt, Cystin nach FOLIN u. LOONEY in der Modifikation von RIMINGTON. Der Tyrosingeh. war in den verschiedenen mit Ammoniumsulfat gefällten Globulinfraktionen am höchsten im wasserlöslichen Anteil, geringer im NaCl-löslichen, u. stark vermindert in der sodalöslichen Globulinunterfraktion. Die Albuminfraktionen I u. II verschiedener Punktate differieren untereinander wenig hinsichtlich ihres Tyrosingeh., während die Albuminfraktion III erhöhten Tyrosingeh. zeigt. Der Cystingeh. war bei den Albuminen viel höher als bei den Globulinen. Die wasserlöslichen Euglobuline der Carcinompunktate enthielten 10—12% Cystin mehr als die gleichen Fraktionen der anderen Punktate. Die NaCl- u. sodalöslichen Globulinunterfraktionen aller Punktate unterscheiden sich nicht im Cystingeh. Die Albumine der Carcinom- u. Sarcompunktate enthielten 15—25% weniger Cystin als die Albumine der übrigen Punktate. Die sodalöslichen Euglobulinunterfraktion lieferte, abweichend von den anderen Globulinunterfraktionen, nach Pepsin-HCl-Verdauung einen in W. unl. Anteil, der reich ist an P u. Kohlehydrat, u. der nach saurer Hydrolyse wahrscheinlich Xanthinbasen liefert. (Biochem. Z. 278. 312—19. 9/6. 1935.) BREDERECK.

**M. Laskowski**, *Darstellungsmethode des Serumvitellins.* Vf. fällt aus Ammoniumcitratplasma von Legehennen Serumvitellin u. Globulin durch Zugabe der 10-fachen W.-Menge u. Ansäuerung mit HCl bis  $pH = 5,5-5,0$ . Der Nd. wird in 5%/ig. NaCl-Lsg. gel., die Lsg. mit NaCl gesätt. Nach 12 Stdn. wird zentrifugiert u. aus der klaren Lsg. mit 100 Voll. W. eine Fällung erhalten, die in derselben Weise nochmals umgefällt wird. Nach Behandlung dieser 2. Fällung mit A. u. Ä. im Soxhlet erhält Vf. ein Präparat, das er selbst nur als Rohprod. anspricht. Ob das Serumvitellin ident. ist mit dem Vitellin des Eies, wird sich erst sagen lassen, wenn reines Serumvitellin in größerer Menge vorliegen wird. Vf. glaubt, daß die Lsg. dieser Frage eher auf serolog. Wege möglich sein wird als auf chem. (Biochem. Z. 278. 345—48. 9/6. 1935.) BREDERECK.

**Pio Gori**, *Flockulation einiger tierischer Seren durch Orthophosphorsäurelösungen.*  $H_3PO_4$  in wss. Lsg. hat bei 80° eine ausgesprochen ausflockende Wrkg. auf Blutsrum. Nach den Verss. mit Seren von Schwein, Pferd, Rind, Schaf ist die Konz. der  $H_3PO_4$  für jede Tierart innerhalb bestimmter Grenzen konstant, da ein Optimum für das Verhältnis Serum:  $H_3PO_4$  für jede Tierart besteht. Nur innerhalb dieses Verhältnisses kommt die Flockulation zustande. Die Grenzen der Flockulationszonen u. die verschiedene Intensität derselben können zur Feststellung der das Serum liefernden Tierart führen. (Arch. Ist. biochim. ital. 7. 61—68. März 1935. Perugia.) GRIMME.

**Sydney John Hopkins und Arthur Wormal**, *Phenylisocyanatproteininderivate und ihre immunologischen Eigenschaften.* III. Mitt. *Die Aminosäurederivate und serologischen Hemmungstests.* (II. vgl. C. 1934. I. 3765.) Von folgenden Aminosäuren: Glycin, Alanin, Leucin,  $\alpha$ -Amino-n-hexonsäure,  $\epsilon$ -Amino-n-hexonsäure, Lysin, Cystin, Asparaginsäure u. Tyrosin wurden die Phenyl- u. Bromphenylisocyanatverbb. dargestellt. Anschließend wurde die hemmende Wrkg. dieser Verbb. auf die Präcipitintrk. zwischen Phenylcarbamidproteinen u. den entsprechenden Antisera u. auf die Komplementfixationsrkk. untersucht. Die Isocyanatverbb. des Lysins u. der  $\epsilon$ -Amino-n-hexonsäure hemmen die Rk. völlig, während die anderen Isocyanatverbb. nur eine mäßige Hemmung verursachen. Aus diesen serolog. Hemmungstests wird geschlossen, daß die freien Aminogruppen des intakten Proteinmoleküls die  $\epsilon$ -Aminogruppen

der Lysinmoleküle sind. (Biochemical J. 28. 228—36. 1934. Leeds, Dys. Physiol., Univ.) MAHN.

\* S. Orla-Jensen, *Vitamin und Bedarf an stickstoffhaltiger Nahrung des echten Milchsäurebakteriums*. Es konnte nachgewiesen werden, daß alle Milchsäurebakterien eine dem Bios nahestehende, alkalistabile Substanz für das Wachstum benötigen. (Nature, London 135. 915. 1/6. 1935. Copenhagen, Royal Techn. Coll.) SCHWAIBOLD.

Yoshihiko Tochinai und Mutsuo Terui, *Untersuchungen über die Wirkungen von fettlöslichem Vitamin auf das Wachstum einiger parasitischen Pilze*. Verss. mit Vitamin A an vier verschiedenen Pilzen. Sterilisation bei 100° wirkte nicht ungünstiger auf den A-Geh. als intermittierende Sterilisation bei 68—70°. Bei *Helminthosporium turcicum* wurde das Wachstum der Hyphen durch Zusatz der A-Präparate deutlich gehemmt. Das Wachstum von *Ophiobolus Mybeanus* wurde durch Zusatz von Olivenöl allein stark angeregt, die Anregung durch Vitamin A erscheint zweifelhaft. Das Wachstum von *Gibberella Fujikuroi* wurde durch kleinere Dosen von Vitamin A angeregt, durch größere gehemmt. Bei *Glomerella Lindemuthiana* kam durch Olivenöl Förderung, durch Vitamin A (auch in kleinsten Dosen) Hemmung des Wachstums zustande. Vitamin A wirkte also im allgemeinen bei diesen Pilzen wachstumshemmend; es ist jedoch nicht sicher, ob die Präparate nicht auch Vitamin D enthielten, so daß also D-Hypervitaminose nicht ausgeschlossen erscheint. (J. Fac. Agric., Hokkaido Imp. Univ. 32. 71—107. 1932. Sapporo, Imp. Univ., Fac. Agric., Botan. Inst. [Orig.: engl.]) SCHWAIBOLD.

Joseph D. Greaves und Carl L. A. Schmidt, *Über die Resorption und Ausnutzung von Carotin und Vitamin A bei Ratten mit Cholelithocholomanastomose und Vitamin-A-Mangel*. (Vgl. C. 1934. I. 243.) Die nicht operierten Tiere sprachen auf Carotintherapie in 4—6 Tagen an (Vaginalabstriche). Die Vers.-Tiere reagierten bei oraler Zufuhr nicht, jedoch bei subcutaner Zufuhr entsprechender Dosen. Sie reagierten auch, wenn Carotin zusammen mit Desoxycholsäure oder Glykodesoxycholsäure per os gegeben wurde. Gallensäuren verhalten sich demnach als Stoffe, die Carotin durch die Darmwand in den Organismus überführen. Fettzufuhr hatte keinen Einfluß auf die Carotinresorption. Vitamin A wurde befriedigend resorbiert. (Amer. J. Physiol. 111. 492—501. April 1935. Berkeley, Univ. Med. School.) SCHWAIBOLD.

Joseph D. Greaves und Carl L. A. Schmidt, *Über die Ausnutzung des Carotins durch gelbsüchtige und mit Phosphor behandelte Ratten mit Vitamin-A-Mangel*. (Vgl. vorst. Ref.) Carotin zeigte bei Tieren mit Ikterus ohne Rücksicht auf die Art der Zufuhr keine Wrkg. Behandlung mit Phosphor führt offenbar zu einer Verminderung der Fähigkeit, Carotin in Vitamin A überzuführen. Benzin, CHCl<sub>3</sub> oder CCl<sub>4</sub> zeigten keine derartige Wrkg. Die Leber erscheint demnach als das Hauptorgan dieser Überführung. (Amer. J. Physiol. 111. 502—06. April 1935.) SCHWAIBOLD.

Shun'yichi Yonechi, *Über die biologischen Wechselbeziehungen zwischen Fett, Vitamin A und Vitamin-B-Faktoren*. Fütterungsverss. an Tauben u. Ratten. Zufuhr von Fett in der Nahrung bewirkte keine Verringerung des Vitaminverbrauchs im Organismus. Beim Baumwollsamensöl u. Lebertran wirkt übermäßiges Fett um so früher schädigend (Förderung der B<sub>1</sub>-Avitaminose), je mehr davon gegeben wird. Butter verhielt sich indifferent. Hierbei förderte A-Zufuhr die Erscheinungen der B-Avitaminose. Der Vitamin-B-Komplex u. das thermostabile Vitamin B wirken gegenüber diesen Störungen antagonist.; Fett, Vitamin-A- u. Vitamin-B-Faktoren üben also eine regulierende Wrkg. auf den ganzen Stoffwechsel aus. (Tohoku J. exp. Med. 24. 249—75. 1934. Sendai, Tohoku-Univ., Medizin. Klinik. [Orig.: dtsh.]) SCHWAIBOLD.

W. H. Schopfer, *Über den Wachstumsfaktor des Weizenkeimes. Seine Gewinnung mit Bleiacetat und seine Wirkung auf einen Pilz*. (Vgl. C. 1934. II. 2411.) Die Isolierung des Prod. in einer Reihe von Stufen mit A., Ba(OH)<sub>2</sub>, Bleiacetat u. Phosphorwolframsäure wird eingehend beschrieben. Es wurde eine intensive Wrkg. auf die Entw. von *Phycomyces blakesleeanus* Bgf. festgestellt. Diese Ergebnisse können aber mit der Wrkg. von Bios nicht gleichgesetzt werden, da in vorliegendem Prod. B<sub>1</sub> fehlt. Auch aus Reishüllen wurde ein derartig wirkendes Prod. isoliert. (Arch. Mikrobiol. 5. 502—10. 28/11. 1934. Bern, Univ., Inst. botan.) SCHWAIBOLD.

Th. Wagner-Jauregg, *Lactoflavin (Vitamin B<sub>2</sub>) und Fermentvorgänge*. Zusammenfassender Bericht über Lyochrome u. deren Beteiligung an enzymat. Dehydrierungsvorgängen sowie über die physiol. Rolle des Vitamin B<sub>2</sub>. (Ergebn. Enzymforsch. 4. 333—47. 1935. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. für medizin. Forschung.) HESSE.

**Emilio Martini**, *Die Wirkung des Lichtes auf das Oxydoreduktionspotential der Ascorbinsäure*. (Vgl. C. 1933. I. 3455. 1934. II. 3978.) Ascorbinsäurelsgg. in Phosphatpuffer zeigen im Licht einen beträchtlichen Abfall des Redoxpotentials. Dieser Abfall wird in Ggw. einiger fluoescierender Stoffe, wie Methylenblau u. Eosin, noch stärker. Auch Glucose zeigt in Ggw. von Methylenblau ein analoges Verh., wenn auch in schwächerem Maße. Nach Behandlung mit Alkalien u. nachfolgender Neutralisation ist ihre Lichtempfindlichkeit der der Ascorbinsäure gleich. Die Ascorbinsäure ist wahrscheinlich der Stoff, dem die schnelle Entfärbung des Methylenblaus durch Milch bei Belichtung zugeschrieben werden muß. (Biochim. Terap. sperim. 20. 505—17. Genua, Univ., Physiolog. Inst.) GERRKE.

**W. Neuweiler**, *Versuche über den Vitamin-C-Stoffwechsel beim Fetus*. I. Die Resorption der Ascorbinsäure aus der Placenta. II. Die Speicherung von Vitamin C in der Nebenniere. (Vgl. C. 1935. I. 2207.) Unterss. des arteriellen u. venösen Nabelschnurblutes (C-Geh.) ergaben, daß der Fötus Ascorbinsäure aus der Placenta bezieht, womit die Auffassung der Selbstsynthese durch den Fötus fraglich erscheint. Es wurde weiter festgestellt, daß die Nebennieren des Fötus wie diejenigen der Erwachsenen ein Speicherungsorgan für Vitamin C darstellen. (Klin. Wschr. 14. 1040—41. 20/7. 1935. Bern, Univ., Frauenklinik.) SCHWAIBOLD.

**F. Kaegi**, *Der Mineralstoffwechsel des Mastschweines unter besonderer Berücksichtigung der mineralischen Zusammensetzung von Blut und Knochen*. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 49. 261—324. 1935.) GROSZFELD.

**G. Caizzone**, *Die Wirkung von Lecithin und Cholesterin in Verbindung mit Insulin auf den Kohlehydratstoffwechsel*. Anschließend an frühere Unterss. mit „Bioplastina“ u. seiner Wrkg. auf den Blutzuckerspiegel Verss. am Menschen über die blutzucker-senkende Wrkg. von Insulin allein u. eines Gemisches von Lecithin + Cholesterin + Insulin. Blutzuckerbest. nach der Mikromethode von BANG. Es wird festgestellt, daß das Gemisch von Lecithin + Cholesterin + Insulin sich über ein Jahr unverändert wirksam erhält u. nach Injektion eine prompte Senkung des Blutzuckerspiegels hervorruft. Im Gegensatz zur Wrkg. des Insulins allein fehlen nach Injektion des Insulin-Lecithin-Cholesteringemisches in großen Dosen die hypoglykäm. Symptome, auch wenn der Blutzuckerspiegel beträchtlich unter die physiol. Grenze sinkt. Vf. möchte daraus schließen, daß die Einzelkomponenten des obengenannten Gemisches synergist. wirken, die Ausnutzung u. Verbrennung der Kohlehydrate verbessert bzw. beschleunigt wird u. durch Anwendung des Insulin-Lecithin-Cholesteringemisches die Wrkg. einer spasmogenen Substanz bisher unbekannter Konst., welche die hypoglykäm. Symptome verursacht, aufgehoben wird. (Biochim. Terap. sperim. 20. 339—43. 1933. Clinica Medica Generale della R. Università di Messina.) TARGER.

**James A. Shannon und Homer W. Smith**, *Die Ausscheidung von Inulin, Xylose und Harnstoff beim Menschen unter normalen Bedingungen und nach Phloridzininjektion*. Die Verss. ergeben eine Stütze der aus Experimenten an Fischen ohne tubulären Nierenapp. gewonnenen Befunde, wonach die Niere keine echte sekretor. Ausscheidung von Kohlehydraten zu vollziehen vermag. Die Ausscheidungskurve für Inulin verläuft unabhängig von der Inulinkonz. im Plasma. Die Tatsache, daß unter n. Bedingungen die Inulinausscheidung die Ausscheidung von Xylose um ca. 22% übertrifft, spricht dafür, daß ein Teil der Xylose normalerweise von den Nierentubuli rückresorbiert wird. Das Vorliegen eines solchen akt. Rückresorptionsprozesses wird durch den Befund gestützt, daß die Diskrepanz zwischen Inulin- u. Xyloseausscheidung nach Phloridzininjektion zu einem Teil ausgeglichen wird. (J. clin. Invest. 14. 393—401. Juli 1935. New York, New York Univ., College of Med., Dep. of Physiology.) H. WOLFF.

**Kurt Ballowitz und Rolf Meier**, *Decarboxylierung der Mesoxalsäure durch Glycerinaldehyd und Methylglyoxal*. (Vgl. MEIER u. BALLOWITZ, C. 1935. I. 2040.) Der Oxydationsverlauf von Glycerinaldehyd + Brenztraubensäure u. Glycerinaldehyd + Mesoxalsäure ist in einem Phosphatgemisch vom  $pH = 7,4$  bei  $38^{\circ}$  in Ggw. von  $Cu^{++}$  prakt. derselbe, während bei Methylglyoxal + Brenztraubensäure u. Methylglyoxal + Mesoxalsäure ein wesentlicher Unterschied besteht. Malonsäure u. Tartronsäure reagieren nicht in den Gemischen. Für das Zustandekommen der Rk. ist also die  $\alpha$ -Stellung der Ketogruppe zur Carboxylgruppe ausschlaggebend. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233. 204—08. 7/6. 1935. Leipzig, Med. Univ. Klinik.) LOHMANN.

**Günter Troschke**, *Kann der Äthylalkohol als Material für die Oxydation bei der Muskeltätigkeit dienen?* Aus dem Verlauf der Blutalkohol- u. Blutzuckerkurven in der Ruhe u. bei Arbeit nach Alkoholzufuhr wird der Schluß gezogen, daß unter dem Ein-

fluß des *A.* der Zucker in vermehrtem Maße zur Oxydation in den arbeitenden Muskeln herangezogen wird, während der *A.* in den übrigen unter dem Einfluß der Arbeit vermehrt tätigen Organen die Rolle des Zuckers übernimmt. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 235. 785—88. 19/6. 1935. Berlin, Univ., Seminarist. Übungen für patholog. Physiol.) H. WOLFF.

**Abdul Ghaffar**, *Eine Bemerkung über den Mechanismus der Jodessigsäurevergiftung des Muskels.* Isolierte Muskeln von *Rana esculenta* wurden in eine jodessigsäures Natrium ( $1/1000$ -n.) enthaltende Ringerlsg. gelegt; Best. der Milchsäure zeigte, daß bei 0° die glykolyt. Aktivität des Muskels in 2 Stdn. auf  $2/3$  des n. Wertes u. in 8—9 Stdn. vollständig unterdrückt wird. Während der ersten 2 Stdn. wurde kein Jodid in Freiheit gesetzt u. auch nach 8—9 Stdn. nur weniger als 10% der maximal möglichen Menge. Die maximale Menge an Jodid tritt nach 36-std. Kontakt zwischen Jodacetat u. dem Muskel bei Zimmertemp. auf, entsprechend einem Umsatz mit 25 mg Glutathion pro 100 g Muskel. Diese Resultate unterstützen die Ansicht, daß die Unterdrückung der glykolyt. Aktivität des Muskels auf einer Wechselschw. zwischen Jodessigsäure u. Glutathion beruht, nicht. (Quart. J. exp. Physiol. 25. 61—67. April 1935. Edinburgh, Univ., Dep. of Physiol.) WESTPHAL.

[ukrain.] **B. M. Koldajew**, Das Glutathion, seine Eigg. u. Rolle in der Physiologie und Pathologie. Kijew: Wid-wo lit. Wsseukr. akad. nauk 1935. (83 S.) 3 Rbl.

[russ.] Die Geschlechtshormone. Sammlung von Aufsätzen. Charkow: Wsseukr. in-t endokrinologii i organoterapii 1935. (176 S.) Rbl. 5.50.

### E<sub>g</sub>. Pharmakologie. Toxikologie. Hygiene.

**Italo Simon**, *Über die Adsorptionsgeschwindigkeit von Heilmitteln in Beziehung zum osmotischen Druck der sie enthaltenden Lösungen.* Isoton. Lsgg. von Heilmitteln werden immer mit einer Geschwindigkeit resorbiert, welche zwischen der der hypo- u. der der hyperten. liegt, während für die verschiedenen Applikationsarten sich eine Regel für die beiden letztgenannten Lösungsarten nicht aufstellen läßt. Das liegt an der anatom. u. physiol. Verschiedenheit der Gewebe, die bei der Resorption passiert werden müssen. Die Verss. wurden an Kaninchen ausgeführt. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 50. 180—94. 30/4. 1935. Pisa, Univ., Pharmakol. Inst.) GÉHRKE.

**Frank L. Meloney**, *Zinkperoxyd zur Behandlung von mikroaerophilen und anaeroben Infektionen.* Eine Reihe eigenartiger durch einen mikroaerophilen Streptococcus hervorgerufener geschwüriger Infektionen der Bauchwand wurde durch Applikation von  $ZnO_2$  in Form einer Aufschwemmung in W. oder 1%ig. Gelatineemulsion günstig beeinflusst. Auch in vitro wurden die betreffenden Keime durch Zusatz von  $ZnO_2$  zur Kultur abgetötet. (Ann. Surgery 101. 997—1011. April 1935. New York, Presbyterian Hospital, Surgie. Dep.) H. WOLFF.

**H. Campbell Orr** und **J. Horton Young**, *Anwendung von Acetylcholin bei Embolie der Retinalarterie.* Prompte Wrkg. von subkonjunktivaler Injektion von Acetylcholin im Sinne einer Gefäßerweiterung. Atropin ist ohne Einfluß auf die Wrkg. des Acetylcholins. (Brit. med. J. 1935. I. 1119—20. 1/6. Wolverhampton, Eye Infirmary.) H. WOLFF.

**E. N. Speranskaja-Stepanowa**, *Zur Frage der intravenösen und intraarteriellen Einführung einiger Emulsionen und Lösungen.* Intravenöse Injektionen von alkoh. Lsgg. von Campher, Menthol, Borneol u. *A.* rufen eine starke Senkung des Blutdruckes hervor. Bei intraarteriellen Einführungen dagegen eine Blutdrucksteigerung. Der depressor. Effekt hängt nicht ausschließlich von der mechan. Wrkg. der Emulsion ab, sondern muß auf eine spezif. Wrkg. der Stoffe zurückgeführt werden. Der blutdrucksteigernde Effekt ist nur zu Beginn der Verss. nach den 2 ersten Injektionen anhaltend. Die weiteren Injektionen rufen nur eine kurzdauernde Steigerung hervor. Intraarterielle u. intravenöse Einführungen von Cardiazol, Kaffein u. Adrenalin wirken auf den Blutdruck gleichartig. Die Verss. wurden an decerebrierten Katzen ausgeführt. (Arb. allruss. Inst. exp. Med. [russ.: Trudy wsessojuznogo Instituta experimentalnoi Mediziny] I. Nr. 1. 157—61. 1934. Leningrad, Abt. f. experiment. Pharmakologie.) KLEV.

**Emilio Beccari**, *Beobachtungen über die pharmakologische Wirkung des Ergotamins nach Versuchen am Reflex von Pagano-Hering.* Verss. an Hunden mit doppelter Vagotomie in Chloralnarkose. Die durch Ergotamin hervorgerufene Apnoe ist weder nach Eintritt noch nach Dauer der verwendeten Dosis proportional. Die lähmende Wrkg. auf die sympath. Nervenendigungen äußert sich schon bei sehr kleinen Dosen; sie wird

vollständig bei 0,1—0,2 mg/kg. Die zentrale Wrkg., die mit 0,05 mg eintritt, hindert die Reflexerregbarkeit der bulbären Zentren erst von 0,2 mg/kg ab; sie hemmt völlig über 0,4 mg/kg. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 50. 195—210. 30/4. 1935. Bologna, Univ., Pharmakol. Inst.) GEHRKE.

**H. G. Wolff** und **W. Horsley Gantt**, *Coffein-Natriumbenzoat, isoamyläthylbarbitursaures Natrium, Bromnatrium und Chloralhydrat*. Die Unterss., welche sich mit den höheren Assoziationsleistungen befassen, wurden am Hunde nach der Methode der „bedingten Reflexe“ vorgenommen. (Arch. Neurol. Psychiatrie 33. 1030—57. Mai 1935. New York, New York Hospital u. Cornell Univ., Dep. of Medicine; Baltimore, Johns Hopkins Medical School.) H. WOLFF.

**Risché**, *Weitere Erfahrungen mit Detoxin*. Detoxin (Herst. JOHANN A. WÜLFING, Berlin), eine organ. S-Eiweißverb., ist nach Vf. auch für die ambulante Behandlung fieberhafter, chron. Fälle von Polyarthrit u. Ischias geeignet. (Münch. med. Wschr. 82. 1122—23. 12/7. 1935. Berlin.) FRANK.

**E. Rothlin** und **Raymond-Hamet**, *Die Toxizität und die adrenalinolytische Aktivität des Pseudocorynanthins, verglichen mit der von Corynanthin und Yohimbin*. Als sympathikolyt. Mittel ist das Corynanthin dem Yohimbin u. Pseudocorynanthin vorzuziehen. Seine Wrkg. ist der des Yohimbin gleich, während es 4,8-mal weniger tox. ist. Bei gleicher Wrkg. ist es 1,6-mal weniger tox. als Pseudocorynanthin. (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 50. 241—50. 30/4. 1935.) GEHRKE.

**Adolf Bickel**, *Durch Bestrahlung des Caseins erzielte Veränderung seiner biologischen Wirkung nach der Zufuhr zum Körper*. Inhalt eines Vortrages. Es ist Vf. gelungen, das Caseinmolekül durch Bestrahlung mit Mesothorium derart zu verändern, daß die biolog. Wrkg. der bestrahlten Substanz im Körper nach der peroralen Zufuhr in wesentlicher Weise modifiziert wird, ohne daß sich bisher Anhaltspunkte dafür finden ließen, daß durch die Bestrahlung der Charakter des Caseins als eines nativen Eiweißes geändert wird. Die Harnquotienten C:N u. Vak-O:N sinken bei der Ernährung mit dem bestrahlten Casein. Es müssen natürlich Unterschiede zwischen dem unbestrahlten u. bestrahlten Casein vorhanden sein. Die durch die Bestrahlung erzielten Veränderungen können entweder in intramolekularen Umlagerungen oder in Absprengungen von Stücken aus dem Molekül oder in beiden bestehen. (Dtsch. med. Wschr. 61. 1231 bis 1233. 2/8. 1935. Berlin.) FRANK.

**F. Scheminzky**, *Elektrotaxis und Elektronarkose*. Verss. an der TRAUBESchen Ferrocyankupferzelle im elektr. Wechselfeld. Wachstumsfiguren (Abbildung). Besprechung der Oscillotaxis u. Galvanonarkose. Die Wrkg. verschiedener chem. Narcotica besteht in der Beeinflussung der Durchlässigkeit von Zellgrenzflächen, die sich verschiedenen Stoffen gegenüber ähnlich wie die Ferrocyankupfermembran verhalten. Erklärung der Galvanonarkose durch ähnliche Durchlässigkeitsveränderungen. (Elektrotechn. u. Maschinenbau 53. 316—20. 7/7. 1935. Wien, Univ., Physiol. Inst.) BOMSK.

**Hans Schein** und **Otto Riesser**, *Über die Abhängigkeit der Narkoticawirkung am Muskel von der Calciumkonzentration und die Bedeutung des Calciums für die Erregbarkeit der motorischen Nervenendigungen*. A., Urethan, Chloralhydrat u. Novocain wirken auf den Muskel (Sartorius oder Gastrocnemius) um so rascher narkot., je niedriger die Ca-Konz. der Ringerlsg. ist. Erhöhung des Ca-Geh. in der Nährlsg. hebt eine bei niedriger Ca-Konz. eingetretene Narkose mehr oder weniger vollständig auf. 30 mg-% CaCl<sub>2</sub> stellen die maximale Grenze dar, oberhalb deren Erhöhung die Ca-Menge die Narkose nicht mehr hemmt. Narkosebeschleunigung läßt sich ebenso erzielen, wenn bei optimaler Ca-Konz. die K-Menge gesteigert wird. Narkosehemmung, wenn die K-Menge vermindert wird. Hinsichtlich der Erregbarkeit der motor. Nervenendigungen kann Ca nicht durch Sr ersetzt werden. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 177. 463—74. 29/1. 1935. Breslau, Univ. Inst. Pharmakol. u. exp. Therapie.) MAHN.

**Günther Anton**, **Wilhelm Theiss** und **Heinrich Weissig**, *Über die Frage der Gewöhnung und der praktischen Anwendung des Genomorphins als Narkotikum*. Genomorphin (Herst. AMIDO, Lille) ist ein Morphinaminoxid von der angegebenen Formel C<sub>17</sub>H<sub>4</sub>O<sub>19</sub>N. Nach Mitteilungen der Franzosen POLONOWSKY u. NITZBERG soll das Präparat wesentlich weniger tox. sein als Morphin. Vff. stellten fest, daß Genomorphin eine bedeutend schwächere analget. u. weniger zuverlässige Wrkg. entfaltet als Morphin u. daß bei längerer Anwendung beim Menschen Gewöhnungserscheinungen auftreten. (Dtsch. med. Wschr. 61. 1195—96. 26/7. 1935. Gießen, Univ., Medizin. u. Nerven-klinik.) FRANK.

**John Boyd**, *Avertin zur Allgemeinarthrose bei Kindern*. Bericht über 700 Fälle. Sehr gute Erfahrungen. Die Entgiftung u. Ausscheidung geht im Kindesalter besser vor sich als bei Erwachsenen, so daß ohne Gefahr Dosen angewandt werden können, die eine ausreichende Narkosentiefe ohne Zuhilfenahme eines Inhalationsnarkotieums herbeiführen. (Brit. med. J. 1935. I. 1120—22. 1/6. Belfast, Hospital für sick children.) H. WOLFF.

**V. E. Henderson**, *Die Antipyretica*. Besprechung der Grundsätze einer rationellen Schmerzstillung mit Hilfe von *Antipyrin*, *Pyramidon*, *Phenacetin*, *Acetylsalicylsäure*, sowie von Kombinationspräparaten von *Pyramidon* mit *Barbituraten*, wobei auch auf die gute Wirksamkeit der Kombination von *Phenacetin* mit *Veronal* hingewiesen wird. (Canad. med. Ass. J. 33. 64—66. Juli 1935. Toronto, Univ., Dep. of Pharmacology.) H. WOLFF.

**Carl Schulte**, *Erfahrungen mit „Valvanol“ in der chirurgischen Praxis*. *Valvanol* (Herst. ANHALT. SERUMINSTITUT, Dessau) ist eine Lsg. von p-Chlor-m-kresol, o-Oxydiphenyl in glycerin-alkoh. Seifengrundlage. Das Präparat ist reizlos, besitzt hohe Desinfektionskraft u. wird vom Vf. als eines der zuverlässigsten Desinfektionsmittel u. Antiseptika bezeichnet. (Dtsch. med. Wschr. 61. 1118—19. 12/7. 1935. Köln a. Rh., St. Vinzenz Haus.) FRANK.

**Da Costa** und **Raymond-Hamet**, *Die Wirkung von Telepathin auf Nematoden und Cestoden*. Telepathin (= Banisterin) ist ein Anthelmintikum, welches sowohl auf Nematoden wie auf Cestoden wirkt. Die Wrkg. auf Nematoden ähnelt der des Santonins, die auf Cestoden der des  $\beta$ -Naphthols. Gemessen wurde die Wrkg. auf die Würmer in vitro bei  $pH = 6,1$  bei  $37^\circ$  in einer Konz. von  $1\%$ . (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 50. 237—40. 30/4. 1935.) GEHRKE.

**Paul D. Lamson**, **Daniel M. Molloy** und **Harold W. Brown**, *Bekämpfungsversuche mit der anthelmintischen Wirkung des o-Heptylphenols und 6-Hexyl-m-kresols von Ascaris lumbricoides, Necator americanus und Trichuris trichiura*. o-Heptylphenol u. 6-Hexyl-m-kresol, die keine entzündliche Wrkg. auf die Mundschleimhaut ausübten, wurden in annähernd 100 Fällen auf ihre anthelmint. Wrkg. (*Ascaris*, *Necator*, *Trichuris*) untersucht. o-Heptylphenol- bzw. 6-Hexyl-m-kresoldosen von 4 cem reduzierten die Eierzahl bei Ascariasis um 35 bzw. 55%, bei Nichtascariasis um 60 bzw. 70% u. bei Trichuriasis um 40 bzw. 30%. Bei der Behandlung von 220 Fällen wurden keine patholog. Veränderungen u. Symptome bemerkt. (Amer. J. Hyg. 21. 188—99. Jan. 1935. Costa Rica, Dep. Pharm., Vanderbilt Univ. School Med. a. Internat. Health, Div. ROCKEFELLER Foundat.) MAHN.

**Br. Gach**, *Eisenherapie und unsere Erfahrungen mit Ferfersan*. *Ferfersan* (Herst. DR. OEHREN U. CO., Berlin) bewährte sich bei allen Arten sekundärer Anämie u. bei Erschöpfungszuständen. (Dtsch. med. Wschr. 61. 1236. 2/8. 1935. Berlin, St. Marienkrankenb.) FRANK.

**P. J. van Putte**, *Neosalvarsan, Myosalvarsan und Solusalvarsan*. Vf. vergleicht klin. u. bakteriolog. die antisyphilit. Wrkg. der genannten Präparate auf einige syphilit. Primäraffekte sowie ihre Verträglichkeit seitens überempfindlicher Patienten. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 79. 3031—49. 22/6. 1935. Batavia.) GROSZFELD.

**Paul Kallós** und **Liselotte Kallós-Defner**, *Experimentelle Untersuchungen über Salvarsanallergie*. Es gelingt, durch Kombinationsimmunisierung Meerschweinchen gegen *Solusalvarsan* allerg. zu machen. *Solusalvarsan* ist ein Teilantigen (Hapten), das allein in der Regel weder sensibilisieren noch auslösen oder neutralisieren kann. Die vorliegenden Unters.-Ergebnisse beweisen erneut, daß die experimentelle Salvarsan-hautüberempfindlichkeit u. die Salvarsanexantheme echte allerg. Zustände sind. (Klin. Wschr. 14. 1074—76. 27/7. 1935. Upsala, Univ., Klinik f. Hals-Nasen-Ohrenkrankheiten.) FRANK.

**M. Rothermundt**, *Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Auswertung einiger Arsenobenzolderivate“*. In die graph. Darst. der Wrkg. des *Arsëbenyl* (vgl. C. 1935. I. 1413) hatte sich ein Irrtum eingeschlichen, der richtiggestellt wird. Hierdurch erfährt jedoch die Begutachtung des Präparats keinerlei Veränderungen. (Dtsch. med. Wschr. 61. 1131—32. 12/7. 1935. Frankfurt a. M.) FRANK.

**A. Fleisch**, *Über die Steuerung der die Gewebe ernährenden Blutzirkulation durch Kohlensäure und Cholate*. Verss. in vivo am Darm von Hunden u. Katzen in der Weise, daß die wirksamen Stoffe mit den Geweben u. Capillaren in Berührung kommen, nicht aber mit den zuführenden Arterien. Die Methode wird beschrieben (Perfusion eines Teiles des Darmes u. Messung der Geschwindigkeit des intestinalen Blutdurch-

laufes). Durch Perfusion des Dünndarmes mit einer H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bzw. Gallensäuren enthaltenden Ringerlsg. wurde der Blutdurchlauf erhöht (Vasodilatation), die beiden Stoffe wirken also, wohl durch p<sub>H</sub>-Erhöhung, als physiol. Regulation auf die Blutzirkulation. (Arch. int. Physiol. 40. 385—97. März 1935. Lausanne, Univ., Inst. Physiol.) SCHWAIB.

**Ryokei Homma**, *Über die blutdrucksteigernde Wirkung des Colamins. Colamin bedingt eine Blutdrucksteigerung erst in so starker Konz., wie sie im Blute von Hypertonikern nicht zu erwarten ist; eine Sensibilisierung für Adrenalin konnte nicht festgestellt werden. Die Ergebnisse der Verss. ergeben keinen Anhaltspunkt für die Annahme, daß dem Colamin für das Zustandekommen der malignen Hypertonie eine Bedeutung zukommt.* (Tohoku J. exp. Med. 24. 167—73. 1934. Sendai, Tohoku Univ., Augenklinik u. Pharmakolog. Inst. [Orig.: deutsch.] H. WOLFF.

**Philip Brownell Armstrong**, *Die Rolle der Nerven bei der Wirkung des Acetylcholins auf das embryonale Herz. Selbst die Injektion verhältnismäßig großer Dosen (bis 0,135 γ) Acetylcholin hat auf die Kontraktilität des Herzens bei Fundus-embryonen keinen Einfluß. Sobald das Herz innerviert ist, genügen bereits sehr kleine Dosen (bis hinab zu 0,000023 γ) Acetylcholin, um negativ inotrope Effekte am Herzen auszulösen u. nur wenig größere Dosen (0,000062 γ) bringen sowohl Aurikel als Ventrikel zum diastol. Stillstand. Pilocarpin wird zur selben Zeit akt. wie Acetylcholin. Die Wrkkg. beider werden durch Atropin aufgehoben.* (J. Physiology 84. 20—32. 26/4. 1935. New York, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Anat., u. Woods Hole Mass., Marine Biol. Labor.) WADEHN.

**Hans Symanski**, *Zum Problem der chronischen Kohlenoxydvergiftung. Zusammenstellung mit Literaturangabe.* (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 6. Abt. C. 1—8. 1935. Berlin, Univ., Institut. f. Berufskrankheiten.) FRANK.

**Hildegard Buresch**, *Weitere Untersuchungen zur Frage der chronischen Kohlenoxydvergiftung. Vf. kommt bei seinen Unters. zu der Feststellung, daß es bestimmt nicht nachweisbar ist, daß die länger andauernde Einatmung kleiner CO-Mengen schädigen m u β, nachgewiesen ist aber, daß CO ein schweres Blut- u. Zellgift ist, daß es sich an das Atmungsferment der Zelle bindet u. daß durch längere Einatmung kleiner CO-Mengen Schädigungen eingetreten sind. Die Bedenken, die sich gegen Leuchtgas erheben, dürfen nicht abgeschwächt werden, es sollte vielmehr eine eingehende Belehrung über die damit verbundenen Gefahren einsetzen.* (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 117. 153—60. 18/7. 1935. Berlin, Gewerbemediz. Überwachungs- u. Unters.-Stelle.) FRANK.

**R. Garbini**, *Die Wirkung von Schilddrüsenextrakten bei experimenteller Bleivergiftung. Verss. an Kaninchen, die durch intravenöse Injektionen von Bleinitrat vergiftet wurden. Wurden sie vor der Pb-Injektion mit mittleren Dosen Schilddrüsenextrakt behandelt, so starben sie schneller als die Kontrollen. Folgt die Behandlung auf die Vergiftung, so überleben sie die Kontrollen mehr oder weniger lange. Die Schilddrüse erhöht die Bleimobilisierung, die Konz. des im Blute kreisenden Kations u. vermehrt die Bleiausscheidung. Deshalb wird die Thyreoidbehandlung der chron. Bleivergiftung vorgeschlagen, aber vor einer solchen Behandlung der akuten gewarnt.* (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 50. 211—25. 30/4. 1935. Rom, Univ., Inst. f. klin. Med.) GERKE.

**Hermann Hilterhaus**, *Pathologisch-anatomische Befunde bei Arsenwasserstoffvergiftung. Patholog.-anatom. Bericht über 2 Fälle von AsH<sub>3</sub>-Vergiftung mit tödlichem Ausgang nach 7 bzw. 9 Tagen. Einzelheiten, auch As-Geh. der einzelnen Organe, hämolyt. Wrkg. Methämoglobinbildg. u. davon abhängige Gewebsschädigungen im Original.* (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 6. 70—79. 17/4. 1935. Düsseldorf, Medizin. Akademie.) GROSZFIELD.

**A. Pleschtizer und A. A. Preobrajensky**, *Biologische Bestimmung minimaler Konzentrationen von Arsen in der ausgeatmeten Luft. Das biol. Verf. von GOSIO (Knoblauchgeruch einer Kultur von Penicillium brevicaulis) eignet sich sehr für gewerbehygien. Unters., wenn die Kultur nach 3—5 Tagen, bisweilen auch später, auf Knoblauchgeruch geprüft wird. As wird in Form von flüchtigen Verb. durch die Lungen ausgeschieden. Durch diese Ausscheidung (auch durch Darm, Nieren u. Haut) können erhebliche Mengen As aus dem Organismus ausgeschieden u. so Vergiftungen verhindert werden. Wegen der großen Verbreitung des As in Chemikalien, Erzen u. Zwischenprodd. der Metallbereitung ist die Best. kleinster As-Mengen in der Luft von großer gewerbehygien. Bedeutung.* (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 6. 80—86. 17/4. 1935. Kasan, Botan. Laboratorium der Staatsuniv.) GROSZFIELD.

**B. Schübler**, *Ein Fall von Vergiftung durch Inhalation von Salpetersäuredämpfen*. Vergiftungsfall eines 24-jährigen Mannes durch Inhalation von Dämpfen rauchender  $\text{HNO}_3$ , verursacht durch Platzen eines Ballons. Erwähnenswert erscheint die in der Literatur der  $\text{HNO}_3$ -Vergiftungen nicht beschriebene Vermehrung der Erythrocyten als Zeichen der Bluteindickung sowie der sichtbare Nachweis des Methämoglobinspektrums im Blut. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 6. Abt. A. 123—24. April 1935.)  
FRANK.

**L. Schwarz**, *Angebliche Blausäurevergiftung*. Gutachten über einen Fall angeblicher Vergiftung durch  $\text{HCN}$ . (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 6. Abt. B. 1. 1935. Hamburg, Hygien. Staatsinstitut.)  
FRANK.

**W. W. Boardman**, *Schnell sich entwickelnder Star nach Anwendung von Dinitrophenol*. Bericht über 6 Fälle. (J. Amer. med. Ass. 105. 108. 13/7. 1935. San Francisco.)  
H. WOLFF.

**Warren D. Horner, Richard Barr Jones und W. W. Boardman**, *Auftreten von Star nach Anwendung von Dinitrophenol. Vorläufige Mitteilung von 3 Fällen*. Diese Beobachtungen sollten Veranlassung geben, die Anwendung des Dinitrophenol zu Entfettungskuren allgemein aufzugeben, bis weitere Unterss. einen Einblick in die Wrkg. des Mittels auf den Stoffwechsel gestatten. (J. Amer. med. Ass. 105. 108—10. 13/7. 1935. San Francisco.)  
H. WOLFF.

**Adolf Sylla**, *Über einen Fall von Aspirinvergiftung*. Eine 30-jährige Patientin nahm in selbstmörder. Absicht 80—90 Aspirin-tabletten zu sich. Außer starker Benommenheit waren die klin. Symptome nicht besonders ausgeprägt. Ausgang in Heilung. (Sammlg. v. Vergiftungsfällen 6. Abt. A. 103—06. April 1935. Halle, Univ., Mediz. Klinik.)  
FRANK.

**J. Ernest Nadler**, *Periphere Neuritis durch protrahierten Gebrauch von Dinitrophenol*. Von 22 mit Dinitrophenol behandelten Fällen zeigten drei ein tox. Exanthem, einer Verlust des Geschmacksinnes u. zwei eine lang andauernde periphere Neuritis. (J. Amer. med. Ass. 105. 12—13. 6/7. 1935. New York, New York Univ. College of Med.)  
H. WOLFF.

**S. Genkin, D. Piskarew, B. Serebrjanik und S. Braun**, *Klinik und Pathogenese der Nicotinvergiftung*. Die Beobachtungen betreffen Arbeiter eines Betriebes, in dem aus Tabakblättern Nicotin u. Nicotinsulfat hergestellt wird, so daß die Befunde ein reineres Bild der eigentlichen Nicotinvergiftung darstellen, als die an Rauchern gewonnenen Ergebnisse der meisten früheren Arbeiten, wo neben dem Nicotin auch eine Reihe anderer Substanzen eine Rolle spielen. Die Symptome sind durchweg als Folge der Wrkg. auf das vegetative Nervensystem aufzufassen. (Dtsch. Arch. klin. Med. 177. 642—60. 15/6. 1935. Moskau, Obuch-Inst., Klinik u. Chem. Sektion.)  
H. WOLFF.

**Earl J. King und Margery Dolan**, *Silicosis und Siliciumstoffwechsel*. Kleine Mengen von Si scheinen ein Bestandteil aller tier. Gewebe zu sein. Vom Darm oder von den Lungen aus resorbierte Kieselsäure wird schnell durch den Urin ausgeschieden. Verss., die Resorption der Kieselsäure in den Lungen durch Alkalizufuhr zu beschleunigen, führten nicht zu einwandfreien Ergebnissen. Der Si-Geh. des Blutes ist bei Personen mit Silicose nicht höher als bei Normalpersonen. — Die Best. des Si im Urin geschieht im P-freien Filtrat durch Bldg. einer komplexen Silico-Molybdänsäureverb., die nach Red. eine colorimetr. auszuwertende Blaufärbung ergibt. (Canad. med. Ass. J. 31. 21—26. 1934. Toronto, Univ., Banting Inst.)  
H. WOLFF.

**W. D. Robson, Dudley A. Irwin und Earl J. King**, *Experimentelle Silicosis: Quarz, Sericit und reizende Gase*. Kaninchen, die zugleich mit der Einw. reizender Gase ( $\text{NO}_2$  u.  $\text{SO}_2$ ) in geringer Konz. der Inhalation von Sericitstaub ausgesetzt wurden, zeigten während der Beobachtungszeit keine Anzeichen von Pneumokoniose. Wenn dagegen an Stelle des Sericits Quarzstaub inhaliert wurde, traten deutliche Erscheinungen von Lungensilicose auf. (Canad. med. Ass. J. 31. 237—45. 1934. Toronto, Univ., Banting Inst.)  
H. WOLFF.

**I. W. Hecker**, *Die Zähne der Zementstaubarbeiter*. Im Blute von Arbeitern, die mit Zementstaub in dauernder Berührung kommen, ist der Ca-Geh. deutlich erhöht. Die Kalkaufnahme scheint auf die Zähne einen günstigen Einfluß (Herabsetzung der Erkrankungen an Caries u. Pyorrhoe) zu haben. (Arch. Hyg. Bakteriol. 112. 303—14. 1934.)  
H. WOLFF.

**Charles Bertololy**, *Armement thérapeutique contre l'oxyde de carbone dans les établissements industriels*. Strasbourg: Heitz 1934. (VI, 58 S.) 8<sup>o</sup>. 24 fr.

H. Leclerc, Précis de phytothérapie. Essais de thérapeutique par les plantes françaises. 3<sup>e</sup> éd. Paris: Masson et Cie. 1935. (XV, 308 S.) 16<sup>e</sup>. 32 fr.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

C. A. Rothenheim, *Constituens pilularum*. Übersicht über die allgemeinen Vorschriften einiger Arzneibücher zur Pillenherst. Wiedergabe der Vorschriften für Pilulae Blandii des Brit., Niederländ., Belg., Französ., Italien., Schweizer. u. Dtsch. A.-B. Dem Vf. bewährte sich für die internationale Rezeptur als Pillenkonstituens eine Mischung aus dickfl., wasserklarem, 20—21% W., 35—40% Glucose, 36—40% Dextrin, 0,01—0,25% Säure u. 0,2—0,32% Asche enthaltendem Stärkesirup u. 98% ig. Glycerin. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 73. 285—88. 15/6. 1935. Davos.) DEGNER.

F. S. Bukey und Marjorie Brew, *Der Wert des Tolubalsampillenüberzuges U.S. P. X. u. N. F. V.* Von Methylenblau u. BaSO<sub>4</sub> (zur Verfolgung im Röntgenbild) enthaltenden u. mit Tolubalsam überzogenen Pillen lösten sich 64,34% im Verdauungskanal überhaupt nicht, ein Teil der übrigen viel zu spät auf. Es wird daher Ersatz des Tolubalsams als Pillenüberzug durch Gelatine empfohlen. (J. Amer. pharmac. Ass. 24. 291—94. April 1935. Lincoln, Neb., Univ.) DEGNER.

—, *Die Samen von Strophanthus Emini*. Chem., pharmakognost., pharmakol. u. klin. Unters. Sie sind denen von Strophanthus Kombe in der pharmakol. Wrkg. ähnlich. Ihre Tinktur ist ohne Schwierigkeiten biol. zu prüfen. Das aus ihnen isolierte Glucosidgemisch ist nach Zus. u. Wrkg. dem *k*-Strophanthin ähnlich. Bzgl. der chem. Unterscheidung vgl. SMELT, C. 1934. I. 1361, bzgl. der des *e*-Strophanthins das folgende Ref. Die Samen sind gekennzeichnet durch völliges Fehlen von Ca-Oxalat u. durch rote, allmählich dunkelviolett werdende Farbrkk., besonders im Endosperm, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die klin. Verss. ergaben nach Art u. Stärke völlige Übereinstimmung zwischen *e*- u. *k*-Strophanthin. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 61—70. Jan./März 1935.) DEGNER.

I. D. Lamb und S. Smith, *Das Strophanthin von Strophanthus Emini*. Verf. zur Isolierung: zerkleinerte u. mit PAe. entfettete Samen bei Zimmertemp. mit 90% ig. A. perkolieren, im Vakuum konzentrieren, mit geringem Überschuß von bas. Pb-Acetat behandeln, im Filtrat Pb mit H<sub>2</sub>S-Überschuß fällen, Filtrat mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sättigen, Nd. mit A. ausziehen, alkoh. Lsg. nach oder ohne Neutralisation mit NaOH mit Ä. fällen, Nd. (*e*-Strophanthin) bei 100° im Vakuum trocknen, Ausbeute 5—7% (bezogen auf entfettete Droge) gelbliches Pulver. Von den Farbrkk. (vgl. SMELT, C. 1934. I. 1361) sind die mit Phenol-HCl u. mit Resorcin-HCl am meisten spezif. Krystall-W.-Geh. schwankend. 5 cem Fehling werden durch 0,1 g, gel. in 15 cem W., nicht reduziert, Mikro-BERTRAND ergibt jedoch 1—2% reduzierende Zucker (als Glucose berechnet).  $[\alpha]_D^{20} = +10^{\circ}$  (in absol. A.,  $c = 2$ ). Die Mischung der Glucoside u. ihre kardioton. Wrkg. am Meerschweinchen u. Frosch sind ähnlich, aber nicht gleich denen des *k*-Strophanthins (vgl. auch vorst. Ref.). (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 71—74. Jan./März 1935. Wellcome Chemical Works.) DEGNER.

L. C. Waung, *Über die öligen Produkte aus einer chinesischen Insektendroge Chiu-Hsiang-chung*. (*Aspongopus chinensis dallas.*) Das Prod. findet in China als Heilmittel gegen Magenbeschwerden, Nieren- u. Milzkrankungen u. als Aphrodisiakum Verwendung. Der Ä.-Extrakt der Droge hatte folgende Kennzahlen: D. 0,8766, SZ. 17,14, VZ. 188,48, EZ. 171,34, AZ. 169,95, JZ. 55,25, R. M. Z. 2,52. POLENSKE-Zahl 1,08. (Eigg. des vom festen Nd. abgetrennten öligen Anteils.) Unter den gesätt. Säuren wurde Stearin- u. Palmitinsäure festgestellt. Die ungesätt. Säuren bestehen in der Hauptsache aus Ölsäure (eine Erklärung für die hohe AZ. fehlt — D. Ref.). Das Öl zeigt charakterist. Geruch. Das W.-Dampfdestillat gab eine positive Fuchsinrk. Die bei 2 mm Hg. erhaltenen Ölfractionen gaben sämtlich positive Fuchsin-, NESSLER-Rkk., Ag-Spiegelbildg., rote Indolrk. Ketone oder Aldehyde konnten aber nicht isoliert werden. (J. pharmac. Soc. Japan 55. 8—14. Jan. 1935. Schanghai, Dept. Pharm. Res. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

T. Kariyone und A. Majima, *Die flüchtigen Bestandteile von Cymbopogon Georingii*. Die Graminee ergibt bei der W.-Dampfdest. etwa 1% eines gelben Öles,  $[\alpha]_D^{13} = -34,96^{\circ}$ ,  $D_{20}^{20} 0,9585$ ,  $n_D^{17} = 1,52128$ , VZ. 0, SZ. 12, VZ. nach Acetylierung 30,6, OCH<sub>3</sub> 25,42%, Aldehyde u. Phenole kaum vorhanden. Die Fraktion Kp.<sub>11</sub> 51—65° besteht hauptsächlich aus Terpenen; sie enthält *Camphen*. Aus den Fraktionen, Kp.<sub>11</sub> 80—125°, wurde durch Dest. über Na eine Fraktion 100—103° isoliert, in welcher

*Cadinen* als Hydrochlorid (F. 117<sup>o</sup>) nachgewiesen wurde, ferner kleine Mengen *Borneol*. Die Fraktion, Kp.<sub>11</sub> 143—152<sup>o</sup>, enthielt *Elemicin* (57<sup>o</sup>/<sub>100</sub> des Gesamtöles). (J. pharmac. Soc. Japan 55. 14—16. Jan. 1935. Tokio, Hyg. Inst. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNF.

**Bernard Fantus, H. A. Dyniewicz und J. M. Dyniewicz**, *Über Vehikel für Arzneien*. IX. *Fruchtsirupe*. (VIII. vgl. C. 1935. I. 2845.) Bei zur Sirupherst. bestimmten Fruchtsäften kommt es darauf an, die Fermentation auf die Pektinzerstörung zu beschränken. Dies bewirkt ein Zusatz von 0,1<sup>o</sup>/<sub>100</sub> Benzoesäure zum kolierten Saft, den man dann bei Zimmertemp. stehen läßt, bis das Filtrat einer Probe beim Zusatz von 1/2 Vol. A. klar bleibt. Es scheint, daß die Benzoesäure nicht die Pektase, wohl aber das Ferment der Essigsäuregärung u. andere hemmt. Kirschsafte gewinnt bedeutend an Aroma, wenn er zusammen mit zerstoßenen Kirschsteinen fermentiert wird. Die aus diesen Säften mit Zucker 45:85 bereiteten Sirupe sind unverd. vorzügliche Arzneivehikel. Rezepte. (J. Amer. pharmac. Ass. 24. 46—50. Jan. 1935. Univ. Illinois.)  
DEGNER.

**H. T. Liem**, *Verunreinigtes Magnesiumsulfat*. Bericht über eine Verunreinigung eines Magnesiumsulfates japan. Herkunft mit 2,9<sup>o</sup>/<sub>100</sub> Mg-Carbonat u. Spuren Fe-Carbonat. Wahrscheinlich diente Magnesit als Ausgangsmaterial, dem zu wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt wurde, u. wurde das Prod. nicht umkrystallisiert. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indië 12. 182—84. 1/6. 1935.)  
DEGNER.

**R. D. Kotwal**, *Liquor bismuthi und ammonii citratis B. P. C. 1934*. Kritik u. Verbesserungsvorschläge zur Herst.-Vorschrift. Einzelheiten im Original. (Pharmac. J. 134 ([4] 80). 564. 11/5. 1935.)  
DEGNER.

**A. Richard Bliss jr. und Robert W. Morrison**, *Eine vergleichende Untersuchung der Absorbierbarkeit von sechs Calciumverbindungen*. Nach dem C. 1934. II. 2707 angegebenen Verf. wurde folgende Reihenfolge fallender Absorbierbarkeit ermittelt: Ca-Lactat, -Gluconat, -Cl<sub>2</sub>, Ca<sub>6</sub>-Inosithexaphosphat u. Ca<sub>2</sub>-Phosphat, Ca-Glycerophosphat. Bei CaCl<sub>2</sub> steigt die absorbierte Menge bis zur 5., bei den anderen Verbb. bis zur 4. Stde.; sie beginnt in der 6. Stde. zu fallen. (J. Amer. pharmac. Ass. 24. 280—85. April 1935. Reelfoot Lake, Tenn., Biol. Stat.)  
DEGNER.

**J. D. Gnessin und L. S. Dorossinski**, *Gewinnung eines lagerbeständigen Lithiumjodids*. Das übliche Verf. zur Darst. von KJ läßt sich mit kleinen Abänderungen auf die Darst. von LiJ durch Umsetzung von FeJ<sub>2</sub> mit Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Laboratoriums- u. Fabrikmaßstabe anwenden. Die so erhaltenen Krystalle (LiJ·3 H<sub>2</sub>O) werden zentrifugiert, bei kleinen Mengen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet u. dunkel in kleinen, dunklen u. sorgfältig verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Bei größeren Mengen werden sie zur Erreichung eines haltbaren Prod. nach dem Zentrifugieren bei 245—263<sup>o</sup> im Quarztiegel geschmolzen, bis sie beim Erkalten zu einer nichtkörnigen M. erstarren. Der graue Schein dieses Prod. deutet nicht auf Unreinheit. (Chem.-pharmaz. Ind. [russ.: Chimiko-pharmazewtitscheskaja Promyschlennost] 1934. Nr. 5. 30—32.)  
DEGNER.

**John F. Suchy und R. V. Rice**, *Adsorption von Strychninsulfat durch verschiedene Kohlesorten und durch Lloyds Reagens*. Bei Strychninkonz. von 1 g je 1 Lsg. adsorbierten von 5 Sorten Aktivkohle 4 je 100<sup>o</sup>/<sub>100</sub>, eine 94<sup>o</sup>/<sub>100</sub>, Beinschwarz 36,3, Lloyds Reagens 100 u. Weidenkohle 11<sup>o</sup>/<sub>100</sub> des gel. Alkaloides. Bei einer Kohlesorte betrug die Adsorption noch bei einer Strychninkonz. von 4 g in 11 Lsg. 100<sup>o</sup>/<sub>100</sub>. Bei einer Kohlesorte betrug die Dauer der Herst. des Adsorptionsgleichgewichtes > 24 Stdn. LANGMUIRS Gleichung (J. Amer. chem. Soc. 40 [1918]. 1351) gibt die Adsorptionskurven besser wieder als FREUNDLICHES. Die Adsorptionsfähigkeit in 94-Vol.-<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig.-alkoh. Lsg. war unter sonst gleichen Bedingungen erheblich geringer als die in wss. Lsg. (J. Amer. pharmac. Ass. 24. 120—25. Febr. 1935. Montana, Univ.)  
DEGNER.

**H. Baggesgaard-Rasmussen und F. Reimers**, *Die Löslichkeit des Morphins in verschiedenen Lösungsmitteln*. Es wurde die Löslichkeit der wasserfreien Base bei 20<sup>o</sup> in W., in Methylalkohol u. A. verschiedener Konz., u. in Mischungen von Isopropylalkohol u. Chlf. sowie Morphinkonz. in gesätt. wss. Lsgg., auf verschiedene pH-Werte gepuffert, ermittelt. Für die Praxis der Morphinbest. ist die Chlf.-Isopropylalkoholmischung von 75 + 25 Vol.- = 85 + 15 Gew.-<sup>o</sup>/<sub>100</sub> trotz geringeren Lösungsvermögens vorteilhafter als die von 65 + 35 Gew.-<sup>o</sup>/<sub>100</sub> wegen geringeren Überganges beider Komponenten in die wss. Phase. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 273. 129—39. März 1935. Kopenhagen, Pharmaz. Inst.)  
DEGNER.

**Erich Schweißinger**, *Dampflebertran und Vitamingehalt*. Die Forderung der Abgabe von k. gepreßtem Lebertran an Stelle von Dampflebertran ist unberechtigt.

Für die innerliche Anwendung ist dieser vorzuziehen, da durch die Wärmewrkg. die Vitamine erst frei u. überreichende Säuren entfernt werden (POULSSON). Nicht die Temp., sondern der Luft-O ist den Vitaminen gefährlich. Es ist zu prüfen, inwieweit diese Gefahr bei der Verarbeitung von Lebertran zu Salben akut wird. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 50. 779—80. 31/5. 1935. Dresden.) DEGNER.

—, *Neue Arzneimittel und Spezialitäten. Hormoklimasan* (CHEMOSAN-UNION & FRITZ PEZOLDT A.-G., Wien III, Gen.-Vertr. CURTA & Co. G. M. B. H., Berlin-Britz): je Tablette Klimasan (vgl. C. 1929. II. 1178) 0,25; Ovarialhormon 100 M.-E., Menthol. valerian. 0,05; Extr. Rhei 0,02. Gegen klimakter. u. Kastrationsbeschwerden, Amenorrhoe usw. — (S. 725) *Aquasana* (AQUASANA-GES. BECK & BERTELE, Berlin-Steglitz): hauptsächlich Milchsäure. Soll, in winzigen Mengen dem k. W. zugesetzt, verhindern, daß sich die Ca-, Mg- u. anderen Salze beim Kochen ausscheiden u. dieses zur Kalktherapie geeignet machen. — *Eumoloin* (LOUIS RITZ & Co., FABR. CHEM.-PHARM. PRÄPP., Hamburg 1): Universalsalbengrundlage auf Basis von dem Wollfett u. anderen Fetten entzogenen Alkoholen, Cholesterin u. Oxycholesterin in Verb. mit chem. in-differenten KW-stoffen. Neben hohen Mengen W. lassen sich auch Glycerin, vegetabil. u. Mineralöle, sowie Arzneistoffe beimischen. — *Metwitt* (CURTA & Co. G. M. B. H., Berlin-Britz): strahlenaktive Salbe, die ständig kleinste Mengen von Strahlen aussendet. Bei entzündlichen u. eitrigen, geschwürigen u. pyäm. Affektionen, Osteomyelitis usw. (vgl. C. 1930. II. 1731). — *Radiopinol* (PHARM.-CHEM. LABOR. DR. HELMHOLTZ, Essen-Ruhr): enthält in je 100 g die 1000 M.-E. (*Radiopinol-original*) bzw. 2000 M.-E. (*Radiopinol-medizinal*) entsprechende Menge Radiothoriumnitrat, ferner CO<sub>2</sub>, B(OH)<sub>3</sub> u. Edeltannen- u. Fichtennadel- u. -zapfenöl. Zu Bädern, Umschlägen, Spülungen, Gurgelungen bei Schlaflosigkeit, Lähmungen, Ischias usw. — *Sicherol* (CARL ARNO URLIG, FABR. CHEM.-PHARM. PRÄPP., Amberg): Insektenpulver auf Basis von Kiesel-fluornatrium mit besonders wirksamer Witterung. — (S. 755) *Abundin-Bad Kreuz-Hammer* (KREUZ-HAMMER G. M. B. H., Rheinsberg [Mark]): Rheumatismusbad, das „auf den Ergebnissen der Reizkörpertherapie aufgebaut ist“. — *Cos* (CHEM. FABR. PROMONTA G. M. B. H., Hamburg 26): öliger Auszug aus ungiftigem Pflanzenmaterial mit geringem Zusatz äth. Öle u. hydroaromat. Verb., besonders aus der Terpenreihe. Zur Vermeidung des Wundschuerns während der Menstruation u. Verringerung des Unbehagens. — *Dulcicarbon* (DR. HAAS, CHEM.-PHARM. PRÄPP., Berlin-Charlotten-burg): weiches Granulat aus absorbierender Kohle u. einer Dextrose mit ganz geringen Mengen MgO. Bei Diarrhöe, Typhus, Vergiftungen usw. — *Opuntina* (*Sirup. Opuntiae comp.*) (AMALIEN-APOTHEKE, Dresden): Saft verschiedener Freilandopuntien, wirksam durch Schleimstoffe (Bassoringummi) u. schleimlösendes Komplexmittel. Bei Angina, Laryngitis usw. (Pharmaz. Ztg. 80. 709. 725. 755. 17/7. 1935.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel und Spezialitäten. Bronchisan-Granulat „Silbe“* (DR. E. SILTEN, Berlin NW 7): Bronchisansirup mit Thymol- u. Salicylwrkg. in Trockenform. Der Inhalt einer Packung (ca. 25 g) gibt mit 1/8 l W. den Inhalt einer Originalpackung Bronchisansirup (vgl. C. 1922. IV. 914). — *Diphtherie-Formol-Toxoid SS Dresden* (SÄCHS. SERUMWERK A.-G., Dresden): wird durch Entgiftung des in seinem Antigenwert unveränderten Diphtherietoxins unter Formolzusatz hergestellt u. ist serumfrei. — *Diphtherie-Toxin-Antitoxin-Gemisch neutral „T. A. SS Dresden“* (Herst. ders.): Mischung von Diphtherietoxin u. Diphthericantitoxin (Serum), in der der Toxingeh. vollkommen neutralisiert ist. Konservierung mit 0,5% Phenol. Wird „vom Rind“ u. „vom Pferd“ geliefert. Subutan zur akt. Immunisierung. — *Lebens-Essenz, Dr. Sander's* (JENTSCH & LOOK, Berlin W 35): Gemisch von Pflanzensäften, die den Stoffwechsel anregen sollen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 76. 180—82. 12/3. 1935.) HARMS.

—, *Neue Arzneimittel und Spezialitäten. Balsaminsalbe* (BALSAMIN-LABOR. APOTH. ZIETING, Spandau-Wilhelmstadt): enthält ca. 40% Lebertran, Perubalsam, Kamille, Hamamelisextrakt, p-Amidobenzoesäureäthylester, ZnO, Bismut. oxyjodogallic., Adeps Lanae, Ol. Cacao u. Cera. Gegen Krampfadergeschwüre, schlechtheilende Wunden usw. — *Jestrodilan* (J. E. STROSCHEN, KOMM.-GES., Berlin SO 36): Dragees mit den Blättern von Digitalis lanata u. Rubus fruticosus u. geringem Zusatz von Radix Saponariae. Herztonikum. — *Pelargon* (DEUTSCHE A.-G. F. NESTLE-ERZEUG-NISSE, Berlin-Tempelhof): Milchsäurevollmilch in Pulverform ohne Kohlehydratzusatz Bei Dyspepsie, Dystrophie, Diarrhöen der Säuglinge usw. Milchsäuregeh. 0,5%. — *Reinnetten-Früchtchappen* (WALTER KOLBE & Co., FABR. KOSMET. U. PHARM. PRÄPP., Stettin): Früchte mit Zusatz von Senna u. Geschmackskorrigentien. Bei

chron. Obstipation usw. — (S. 634) *Folinerin* (SCHERING-KAHLBAUM A.-G., Berlin W 65): Lsg. des krystallisierten Glucosids aus dem frischen Blatt von *Nerium oleander*, F. 249<sup>o</sup>. Tropfflaschen mit der Lsg. von 4 mg in 10 cem Fl. Bei Herzinsuffizienz. — *Rotussin* (ROTH & SOHN KOMM.-GES., Meiningen): Malzkakao. — (S. 647) *Anti-Anti* (DR. HERMANN OSCHMANN, Düsseldorf): auf Basis wasserlöslicher Salbe hergestelltes Vaginalantiseptikum u. Prophylaktikum. — (S. 660) *Eupronerv* (APOTH. FRANZ SCHUSTER, Ichenhausen [Bayern]): Nervenheilmittel aus Ginseng, Passiflora, Avena sat, Cactus grand., Citr. aurant., Ambra, Melissa, Gelsem. (hom.), Ignatia (hom.), Kal. phosphor., Vinum aromat. spez. parat. „Unter Anwendung des kosm. Schwingungsgesetzes harmon. eingestellt.“ — *Nervochin-Tabletten* u. *-Kapseln* (EINHORN-LABOR, Frankfurt a. M.): Nervenberuhigungsmittel aus Phenylallylmalonylharnstoff, Chininhydrochlorid u. KBr. Tabletten. — *Uterotonon* (CHEM. FABR. PROMONTA G. M. B. H., Hamburg): kommt nun auch als Granulat in den Handel (vgl. C. 1934. II. 3007). — (S. 678) *Hametum-Gadum-Salbe* (DR. WILLMAR SCHWABE, Leipzig O 29): Hamamelis-Lebertransalbe, bei frischen Verletzungen usw. — *Kataplasm Nyland* (NYLAND-GES. CHEM.-PHARM. PRÄPP., Dresden-A. 20): antiphlogist. Packung = Stoffunterlage mit aufgestrichener Paste aus Tonerdesilicat, Tinctura Arnicae, Ol. Terebinth., Camphora u. absol. wasserfreiem Glycerin. Größen „0“ (7 × 10 cm) bis „3“ (ca. 20 × 30 cm). — *Kataplasm Nyland „Formabile“* (Herst. ders.): formbare M. aus Tonerdesilicat, Tinct. Arnicae, Ol. Terebinth., Camphora, absol. wasserfreiem Glycerin, Salicylsäurebornylester u. anderen Hyperämie erzeugenden u. analget. wirkenden Zusätzen. In möglichst dicker Schicht so h. wie verträglich aufzulegen bei Verrenkungen, Nierenkoliken, Mittelohrentzündung usw. — *Suctrite* (DR. WILLMAR SCHWABE, Leipzig): mit Milchzucker schonend in haltbaren Zustand gebrachte Pflanzenrohsäfte von Brennessel, Brunnenkresse, Enzian, Huflattich, Löwenzahn, Meerrettich, Möhre, Rettich, rote Rübe, Sellerie, Spinat, Spitzwegerich, Wermut, Zwiebel, Birke, Johanniskraut, Knoblauch, Schafgarbe, Tomate u. Zinnkraut. (Pharmaz. Ztg. 80. 621. 634. 647. 660. 678. 1935.) HARMS.

—, *Neue Heilmittel. Folinerin* (vgl. vorst. Ref.) liefert bei der Säurespaltung, die langsam verläuft, einen anscheinend in der Digitalischemie bisher nicht angetroffenen Zucker, u. als Aglucon Oleandrigenin,  $C_{23}H_{36}O_6$ . Bei energ. W.-Abspaltung gibt dieses wie auch Gitaligenin Digitaligenin. *Oleandrigenin* übertrifft alle Digitalisaglucone u. -glucoside an Herzwirksamkeit. Katzeneinheit nach HATCHER-MAGNUS = 0,25 mg/kg. Am ganzen Frosch entspricht 1 mg Folinerin 1200 Froschdosen. Die Katzeneinheit nach HATCHER-MAGNUS = 0,24 mg/kg; die „zeitlos-letale Dosis“ bei intravenöser Injektion 0,12 mg/kg. Bei subcutaner oder rektaler Beibringung sind 0,2 mg/kg für die Katze tödlich. — *Pancreasolans* (DR. RICHARD WEISZ, FABR. PHARM. PRÄPP. G. M. B. H., Berlin NW 7):  $NaHCO_3$ , Dekamethylendiguuanidincarboxylat, Asparagin, Mineralvitamin, Paneracym. Zur allmählichen Herabsetzung des Blutzuckerspiegels bei Diabetes. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 75. 503—04. 14/6. 1935.) HARMS.

*Margarethe Oakley und John C. Krantz*, *Über die Gehaltsbestimmung von Ferrum reductum*. Die beschriebenen Verss. ergaben, daß das  $CuSO_4$ -Verf. der B. P. 1932 durch Ggw. von  $Fe_2O_3$ , FeS oder Fe-Phosphid fehlerhaft wird, während das  $HgCl_2$ -Verf. der U. S. P. XI auch bei Ggw. dieser Verbb. richtige Werte liefert. (J. Amer. pharmac. Ass. 24. 9—11. Jan. 1935. Maryland State Department Health.) DEGNER.

*F. Hartley, W. H. Linnell, F. E. Read und H. G. Rolfe*, *Die Bestimmung von metallischem Eisen in Gegenwart von Eisenoxyden: reduziertes Eisen*. Das Verf. der B. P. 1932 ist unzuverlässig. Es wird am besten durch das folgende ersetzt: 0,5 g in 100-cem-Meßkolben mit 2,5 g S'-freiem  $HgCl_2$  u. 50 cem frisch gekochtem k. W. 20 Min. unter häufigem Schütteln kochen, k. mit ebensolchem W. auffüllen, mischen, nach Absetzen filtern, 50 cem Filtrat zu 100 cem verd.  $H_2SO_4$  geben, in der 2 g  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  gel. sind, u. mit 0,1-n.  $KMnO_4$ -Lsg. titrieren. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 100—112. Jan./März 1935. Chem. Res. Labor. Pharm. Soc. Great Britain.) DEGNER.

*C. H. Hampshire und G. R. Page*, *Die Gehaltsbestimmung der starken Quecksilbernitrat-salbe*. Das Verf. der B. P. 1932 u. andere geben zu niedrige Werte. Folgendes Verf. wird vorgeschlagen: Ca. 5 g Salbe in 250-cem-Kjeldahl mit 35 cem  $H_2SO_4$  vorsichtig bis zum Dunkelwerden erwärmen, allmählich unter Rotieren 5 cem rauchende  $HNO_3$  zusetzen, bis oben unter Kp. erhitzen, Zusatz von rauchender  $HNO_3$  u. Erhitzen wiederholen, bis Fl. fast farblos, k. geringen Überschuß  $KMnO_4$  zusetzen, zum Sieden erhitzen, mit  $H_2O_2$  entfärben, k. auf 250 cem verdünnen, mischen, 100 cem mit 0,1-n.

NH<sub>4</sub>SCN-Lsg. gegen NH<sub>4</sub>-Alaun titrieren. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 8. 75—80. Jan./März 1935. Labor. Brit. Pharmacopoeia Commission.) DEGNER.

**Richard M. Hitchens**, *Bestimmungsverfahren für Salze organischer Säuren*. Das von HENVILLE (C. 1927. I. 3211) für Na-Salicylat u. -Benzoat empfohlene Verf. zur Best. des Kations ist allgemein anwendbar auf in W. l. Salze solcher Säuren, die in W. wl. u. in einem mit W. nicht mischbaren Lösungsm. II. sind u. deren K. < 2,5 · 10<sup>-3</sup> ist, während K. der Base > 10<sup>-6</sup> ist. Solche Salze sind außer den oben genannten die entsprechenden NH<sub>4</sub>-Salze, Mg-, Zn-, Sr-Salicylat, diäthyl- u. phenyläthylbarbitursäures Na. Das vereinfachte, für U. S. P. XI vorgeschlagene Verf. mit nur einer Ä.-Aus-schüttelung gibt außer bei Na- u. NH<sub>4</sub>-Benzoat um 0,5%<sub>0</sub> zu niedrige Werte. (J. Amer. pharmac. Ass. 24. 11—15. Jan. 1935. St. Louis, Mo., Monsanto Chem. Co.) DEGN.

**R. Fischer und W. Paulus**, *Der mikrochemische Nachweis des Coniins und Nicotins*. Man bringt die zu prüfende Substanz in ein geeignetes Gefäß, das nach Art des Mikrobecherverf. durch einen Objektträger verschlossen ist, der auf der unteren Seite den Reagenstropfen (gesätt. Lsg. von Pikrolonsäure in 20%<sub>0</sub>ig. A. für Coniin, bzw. gesätt. wss. Pikrinsäurelsg. für Nicotin) trägt. Die beim Erwärmen flüchtigen Alkaloiddämpfe verursachen dann im Reagenstropfen Bldg. von Krystallen, deren Mikro-F. bestimmt wird. Aus 50 g Harn oder Organen waren nach näherer Vorschrift noch 50 g Coniin, bzw. 100 g Nicotin nachweisbar. Auch zur Prüfung einzelner Schierlingsfrüchte ist das Verf. geeignet. (Mikrochemie 17 [N. F. 11]. 356—60. 1935. Innsbruck, Pharmakognost. Inst. d. Univ.) GROSZFELD.

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, Basel, Schweiz, *Herstellung eines substituierten Amides einer fettaromatischen Säure*. Auf eine Verb. mit dem nebenst. Radikal, z. B.  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\alpha$ -oxyessigsäure (I), ihr Anhydrid, ihre Ester oder Halogenide läßt man 2-Diäthylaminoäthylamin (II) einwirken. — 40 Teile Methylester von I u. 20 II werden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, in Ä. aufgenommen, mit verd.

Säure ausgezogen u. aus der wss. Lsg. mit Alkali gefällt. Die zuerst ölige Base erstarrt u. wird durch Krystallisation aus A. rein erhalten, F. 104—105°, Chlorhydrat, F. 178—179°, Jodmethylat, F. 194—195°. Das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl- $\alpha$ -oxyessigsäure-2-diäthylaminoäthylamid soll therapeut. Verwendung finden. (Schwz. P. 175 470 vom 13/9. 1933, ausg. 1/5. 1935.) DONAT.

**F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Darstellung von 2-Keto-l-gulonsäure (I)*. Auf l-Sorbose, z. B. 5 Teile, läßt man ein cycl. Keton, z. B. 40 Cyclohexanon in Ggw. von 2 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, einwirken, behandelt das Bismethylenätherderiv., z. B. Dicyclohexanon-l-sorbose (F. 124° kor., [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -23° [c = 2,07 in absol. Methanol], ll. in der Kälte in den meisten organ. Lösungsmm. außer Bzn. u. PAe.), in alkal. Lsg. mit einem Oxydationsmittel, das eine CH<sub>2</sub>OH-Gruppe in eine COOH-Gruppe überführt, z. B. mit KMnO<sub>4</sub> in Ggw. von Pyridin, u. spaltet aus der Bismethylenäther-2-keto-l-gulonsäure, z. B. dem K-Salz vom [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -15,6° (c = 0,8 in W.), das cycl. Keton durch Erwärmen mit W. bei saurer Rk., z. B. mit HCl, ab. Die Dicyclohexanon-2-keto-l-gulonsäure (II), farblose Blättchen vom F. 132—133° u. [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -23,4° (c = 0,92 in Chlf.), ist ll. in Ä., Bzl. u. dgl., wl. in Bzn., PAe. u. dgl. I, aus II durch Kochen mit W., wird im Vakuum als Sirup erhalten, der beim Impfen krystallisiert. (Schwz. P. 174 080 vom 15/3. 1934, ausg. 16/4. 1935.) DONAT.

**Tadeus Reichstein**, Zürich, Schweiz, *Darstellung von 2-Keto-l-gulonsäuremethylester*. 2-Keto-l-gulonsäure wird in üblicher Weise, z. B. mit methylalkoh. HCl oder mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Methanol (I) oder durch Erwärmen mit I ohne Zusatz verestert. Der Ester, farblose Krystalle vom F. 158—159° u. [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = -22° (c = 0,9 in I), dient zur Herst. von Vitamin C, er ist sll. in W., schwerer in I u. A., unl. in Ä., Bzl., PAe. (Schwz. P. 175 347 vom 25/10. 1933, ausg. 1/5. 1935.) DONAT.

**J. Gaathaug**, Oslo, Norwegen, *Harnsäurelösendes Mittel*. Zu N. P. 54 575; C. 1935. I. 1617 ist nachzutragen, daß die dort beschriebenen Lsgg. der Verb. von HNO<sub>3</sub> u. Trihalogenacetaldehyd, nachdem sie einige Tage bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrt wurden, als Harnsäure lösende Mittel Verwendung finden können. (Schwed. P. 83 155 vom 19/5. 1934, ausg. 16/4. 1935. N. Prior. 29/6. 1933.) DREWS.

**Max E. Hennig**, Homöopathische Pharmakopöe und Arzneimittellehre. 2., erw. Aufl. Berlin: Pusch 1935. (556 S.) gr. 8°. Lw. M. 25.—

## G. Analyse. Laboratorium.

**Gg. Keinath**, *Nichtmetallische Thermolemente für höchste Temperaturen*. Übersicht: Kohle-Ni; Thermopaare mit Carbiden; Kohle-Silit. — Vor- u. Nachteile, Reproduzierbarkeit, Verwendung. (Arch. techn. Mess. 5. T 55. 2 Seiten. [J 241—44.] 30/4. 1935.) BRAUER.

**Arthur D. Holmes** und **Magdalene G. Pigott**, *Ein verbesserter Öl-Extraktionsapparat*. Verbesserung des vom JOINT RUBBER INSULATION COMMITTEE (Ind. Engng. Chem. 9 [1917]. 310) beschriebenen App., bestehend im Ersatz der Kautschukverbb. durch solche aus Messing. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6. 384. 1934. Boston, Mass.) SCHÖNFELD.

**B. Flaschenträger** und **Paul Faber**, *Eine Mischvorrichtung für größere Mengen im Laboratorium*. In einer kub. Kiste, die um eine durch die Mitten zweier gegenüberliegenden Flächen gehende Achse rotiert (ca. 40 Umdreh./Min.) können exzentr. Flaschen u. andere Behälter von 2—50 l Fassungsvermögen u. bis zu 40 kg Inhalt eingespannt werden. Beim Drehen wird der Inhalt „über Kopf“ gestürzt. Als Vorteile der neuen Mischvorr. erwähnen Vff.: geräuschloser, erschütterungsfreier Gang, geringe Unterhaltskosten, überall aufstellbar, Anwendbarkeit für verschiedene Mengen. (Chem. Fabrik 8. 272. 17/7. 1935. Zürich, Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.) WINKLER.

**A. Bouat**, *Flüssigkeitsverteiler mit konstantem Ausfluß*. Um eine konstante Menge einer Fl. aus einem Vorratsgefäß ausfließen zu lassen, wird die Fl. in einem Zwischengefäß auf einer konstanten Höhe gehalten. Der Zulauf in das Zwischengefäß wird durch einen mit Hg gefüllten Glasschwimmer reguliert, der die Zuleitung aus dem Vorratsgefäß abdrosselt und freigibt. (Documentat. sci. 4. 43—47. Febr. 1935. École Nationale d'Agriculture de Montpellier.) REUSCH.

**S. T. Konobejewski**, *Präzisionsmethoden zur Röntgenstrukturuntersuchung von Metallen*. Beschreibung der Methoden u. der Apparaturen zur Best. der Gitterkonstanten u. die Anwendung für Gleichgewichtsunterss. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 1933. Nr. 6. 23—28.) KLEVER.

**Hans Fränz** und **Carlfriedrich Weiß**, *Die Ermittlung der Eigenabsorption bei der Gehaltsbestimmung schwach radiumhaltiger Substanzen nach der  $\gamma$ -Strahlenmethode*. Es wird ein von BOTHE konstruiertes Ionisationsgefäß zur Geh.-Best. von Ra-Präparaten ( $0,2$ — $10^{-2}$  mg Ra-Äquivalent) beschrieben, das eine vorteilhaft kleine Kapazität hat u. das für den ganzen Meßbereich Sättigung des Ionisationsstromes zu erreichen gestattet. — Zur exakten Geh.-Best. ist die Kenntnis der Abhängigkeit der Eigenabsorption der  $\gamma$ -Strahlung im Präparat selbst (die bis 25% betragen kann) von der Schüttdichte u. der Schichtdicke der Substanz erforderlich. Zwischen Eigenabsorption u. Schichtdicke fanden Vff. strenge Proportionalität. Um den wahren Geh. eines Präparates zu bestimmen, mißt man mehrmals seinen scheinbaren Geh. bei verschiedenen Schichtdicken u. interpoliert auf die Schichtdicke 0. Für die Praxis ist es einfacher, die Geh.-Best. mit Hilfe der von den Vff. ermittelten Abhängigkeit der Absorption von der Schüttdichte vorzunehmen. Man benötigt dazu nur eine scheinbare Geh.-Best. u. die Messung der Schüttdichte. (Physik. Z. 36. 486—89. 15/7. 1935. Physikal.-Techn. Reichsanstalt.) WINKLER.

**Marthe Leblanc**, *Schnelle Bestimmung des Gehaltes an Polonium eines natürlichen Radiobleis durch direkte  $\alpha$ -Strahlenmessung und Messung des Radiums*. Durch direkte  $\alpha$ -Strahlenmessung mit Kenntnis des Radiumgeh. wird der Geh. eines Radiobleis an Po u. RaD bestimmt. Das Po ist in ein inaktives Bleichlorid eingelagert. Das Po wird isoliert u. auf einer Silberfolie niedergeschlagen, dann gemessen. Dieselben Verss. werden mit Chlorid, Nitrat u. Carbonat ausgeführt. Die theoret. Aktivitäten sind folgende: Für das Chlorid 0,433 U. E. S., für das Citrat 0,495 U. E. S., für das Bleicarbonat 0,430 U. E. S. — Es werden die Meßmethoden beschrieben, ferner die Herst. der einzelnen verwandten Präparate eingehend geschildert. — Man kann schließlich aus der Gesamtaktivität des Präparates u. der Aktivität des Radiums den Geh. an Polonium berechnen. (J. Chim. physique 32. 332. 25/5. 1935. Paris, Institut du Radium.) SENTNER.

**Richard Großmann**, *Messung starker Poloniumpräparate durch ihre Ionisation in reinem Stickstoff*. Die Messung der Aktivität starker  $\alpha$ -Strahlen im Plattenkondensator ist bekanntlich mit Schwierigkeiten verbunden, da es mit leicht zugänglichen Kondensatorspannungen schon bei schwächeren Strahlen manchmal nicht mehr gelingt, alle Ionen im Felde zum Stromtransport heranzuziehen. Vf. wandte die Feststellung,

daß man Stickstoff von so hohem Reinheitsgrad herstellen kann, daß die negativen Träger freie Elektronen sind, zur Messung der Aktivität starker  $\alpha$ -Strahlen an. Die Apparatur zur Reinigung des Stickstoffs u. zur Messung der Aktivitäten wird eingehend beschrieben u. die Resultate in Kurven wiedergegeben. Die Verss., die bis zu Präparatstärken von 42000 elektrost. Einheiten ausgedehnt wurden, haben gezeigt, daß es gelingt, durch Ionisation von reinem Stickstoff Präparate bis zu dieser Stärke mit leicht zugänglichen Kondensatorspannungen zu messen. Es wurde ferner versucht, die Ionisierungsstärke verschiedener Präparate derselben Größenordnung anzugeben u. eine Kurvenschar gleichen Sättigungsgrades zu bestimmen. (S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa 143. 563—77. 1934.)  
SENFNER.

**S. Erk**, *Über ein Verfahren für mikroskopische Arbeiten bei tiefen Temperaturen.* Mkr. Unters. bei Temp. unterhalb des Taupunktes der Umgebungsluft scheiterten bisher daran, daß die Oberfläche des Objektes oder des Objektives durch Tau- oder Reifbildung undurchsichtig wurde. Vf. umgeht diese Schwierigkeit dadurch, daß er die gefährdete Grenzfläche in eine vollkommen wasserfreie Atmosphäre bringt. Diese Atmosphäre wird gleichzeitig mit der Abkühlung durch Verdunstung von fl. Gasen in einem zwischen Mikroskopobjektiv u. Objektträger befindlichen Kühlkörper erzeugt. Der untere Teil des Mikroskops bis über das Objektiv wird mit dem Kühlkörper in ein Vakuummantelgefäß gebracht. Mit der Vorr. konnten bequem mkr. Unters. (auch photograph. Aufnahmen im polarisierten Licht) bis  $-120^{\circ}$  ausgeführt werden. Mikroaufnahmen sind wiedergegeben. (Physik. Z. 36. 451—52. 1/7. 1935. Berlin-Charlottenburg, Physikal.-Techn. Reichsanstalt.)  
SKALIKS.

**Georges Liandrat**, *Über den Gebrauch der Selensperrschichtphotozellen zur Messung und Registrierung sehr hoher Beleuchtungsstärken.* Veranlaßt durch die Arbeit von GRUNDMANN u. KASSNER (C. 1934. I. 1290) u. die nachfolgende Polemik BERGMANN (C. 1934. II. 911), SEWIG (C. 1934. II. 2420), GRUNDMANN u. KASSNER (C. 1934. II. 2420) versucht Vf. eine Erklärung für die widersprechenden Resultate dieser Autoren zu geben. Es weist darauf hin, daß durch Belichtung im wesentlichen nur die Leitfähigkeit der Sperrschicht verändert wird, während eine gleichmäßige Temp.-Änderung der ganzen Zelle ihren Widerstand insgesamt stark beeinflusst. Weiter wiederholt Vf. die Verss. der genannten Autoren u. findet bei Beleuchtungsstärken von 5000—30 000 Lux eine sehr wesentliche Verminderung der Trägheitseffekte bei Schwächung des roten u. ultraroten Lichtanteiles. — Aus der Arbeit folgen im Zusammenhang mit früheren Überlegungen (C. 1934. II. 1736) gewisse Hinweise für die Entw. möglichst konstanter u. trägheitsarmer Selenzellen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 199. 1394—95. 10/12. 1934.)  
ETZRODT.

**Berthold Sturm**, *Eine neue Ausführungsform des Geigerschen Spitzenzählers zur Lichtmessung und Beispiele für seine Anwendung.* Ein zur Lichtmessung geeigneter Spitzenzähler u. seine Eigg. werden beschrieben. Die Empfindlichkeit des Zählers für Beleuchtungen erreicht dieselbe Grenze, die für Lichtzählrohre der üblichen Art angegeben wird. Einige Anwendungsbeispiele werden mitgeteilt. (Z. Physik 94. 85—103. 12/3. 1935. München, Physikal. Inst. d. Univ.)  
ZEISE.

**A. P. Snessarew, N. N. Rosanow und P. J. Assoskow**, *Quantitative spektroskopische Schnellbestimmungsmethode der Metalle.* II. Mitt. Spektrallinienlichtausgleicher. (I. vgl. C. 1935. I. 3316.) Für die in der vorigen Mitteilung angegebene neue quantitative spektralanalyt. Methode ist ein einfacher App. entwickelt worden. Konstruktionszeichnungen u. genaue Beschreibung im Original. Verf. u. App. wurden bei Li-, Na- u. Ba-Bestst. geprüft. Die Ergebnisse zeigten, daß der App. in der augenblicklichen Form bereits zur raschen Kontrolle einiger Betriebsoperationen, wie Auslagen, Waschen usw. brauchbar ist. (J. prakt. Chem. [N. F.] 142. 237—42. 23/5. 1935. Moskau, Lab. d. Vers.-Werkes „A“ d. Glawredmets.)  
WOCKEL.

**Hans Arens**, *Spektralphotometrie im kurzwelligen Ultraviolett.* (Vgl. C. 1934. I. 1220.) Charakterisierung der AGFA-Ultraviolettplatte (mit fluoreszierendem Mittel überzogene gewöhnliche Schicht) in bezug auf Empfindlichkeit u. Gradation in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Vergleich mit einer n. Schicht u. der AGFA-Schicht nach SCHUMANN. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. photogr. Abt. Agfa 4. 98—100. 1935.)  
LESZYNSKI.

**Georg Kilde**, *Messungen mit Glaselektroden.* Vortrag. Vf. bespricht eingehend Theorie, Anwendung u. Vorteile der Glaselektroden. (Dansk Tidsskr. Farmac. 9. 129—50. Juni 1935. Kopenhagen, Pharmazeut. Lehranstalt, anorgan. chem. Abt.) E.MAY.

**Lawrence H. Baldinger**, *Titrationssysteme für ununterbrochene Ablesung*. Beschreibung eines App. zur elektrometrischen Titration nach GOODE (C. 1922. IV. 524), Schaltbild, Abbildung u. Titrationskurven. Als weitere Vereinfachung gegenüber dem ursprünglichen App. von GOODE konnten, da es sich hier um die Feststellung von Änderungen, nicht um die Ermittlung absol. Werte der EMK. handelt, Graphit-Pt-, W-Pt- u.  $\text{SiO}_2$ -Pt-Elektrodenpaare eingeführt werden. (J. Amer. pharmac. Ass. 24. 6—9. Jan. 1935. Notre Dame, Ind., Univ.) DEGNER.

**Eugen Chirnoagă**, *Neue Indikatoren für argentometrische Titrierungen*. 1. Setzt man eine 0,2%ig. alkoh. Lsg. von Diphenylcarbazon einer neutralen Halogenidlsg. hinzu u. titriert mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg., so erfolgt im Äquivalenzpunkt ein Farbumschlag von Rot nach Hellrosa oder Gelblich. Bei Zusatz von Stärke oder Agar-Agar bleibt der Ag-Halogenidnd. kolloidal, wodurch der Farbumschlag deutlicher wird. 2. Ein im stöchiometrischen Verhältnis hergestelltes Lösungsgemisch von  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  u.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ergibt eine im Dunkeln aufzubewahrende Fe(II)-Fe(III)-Cyanidlsg. Setzt man zu 5 ccm dieser Lsg. 3—5 ccm mol. Na-Acetatlg. u. 1 Tropfen 0,1-mol.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. hinzu, so bildet sich ein blauflockiger Nd., der auf Zusatz von noch 1 Tropfen  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. farblos wird. Einzelheiten bzgl. Herstellung des Indicators, Titrervorgang u. Titrfehler im Original. (Z. analyt. Chem. 101. 31—38. 1935. Bukarest, Techn. Hochsch.) ECKSTEIN.

**Tito Sotgia-Rovelli**, *Über einige neue Indikatoren zur bromometrischen Titration*. Nach dem Grade der Empfindlichkeit geordnet, empfiehlt Vf. bei Arbeiten mit  $1/10$ - bis  $1/100$ -n. Lsgg. Ponceau RRR, Methylenblau u. Bordeaux B. Färbung in saurer Lsg. rosa, grün, rosa, bzw. nach der Bromierung farblos, blau, farblos. Näheres im Original. (Boll. chim. farmac. 74. 265—76. 30/4. 1935.) GRIMME.

**A. W. Filosofow**, *Über das Einstellen der 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung nach dem Doppelsalz  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Das Doppelsalz  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eignet sich sehr gut zur Einstellung des Titers von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsgg. 13,8 g der Kristalle werden in 200 ccm einer 15—20%ig. Essigsäurelsg. aufgelöst u. in einem Meßkolben auf  $1/2$  l verd. (etwa 0,1-n. Lsg.). 30 ccm dieser Lsg. werden nach Zusatz von 0,8—1 g KJ u. 20 ccm einer 10%ig. KCNS-Lsg. (oder  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ) mit der zu bestimmenden Thio-sulfatlsg. nach Zusatz von Stärke titriert. Die Genauigkeit der Einstellung beträgt 0,15% (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 1933. Nr. 9. 53—54. Jaschkino, Zementwerk.) KLEVER.

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**A. M. Beloussow und A. G. Beloussowa**, *Die Anwendung der Flotation in der qualitativen Analyse*. (Vorl. Mitt.) Eine Reihe von Verss. hat die Anwendbarkeit der Flotationsmethodik in der qualitativen Analyse bewiesen. Bei Fällung des Ni mit Dimethylglyoxim nach TSCHUGAJEW in Ggw. von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  maskiert das  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  das Ni-Dimethylglyoxim, namentlich wenn letzteres nur in kleinen, das Fe in großen Mengen vorhanden ist. Bei Zusatz von Isoamylalkohol u. Schütteln geht das Ni-Dimethylglyoxim in die alkoh. Schicht über, während das  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  quantitativ in der wss. Schicht zurückbleibt. Bei längerem Schütteln bildet der Ni-Nd. eine kompakte Schicht über der wss. Phase, während das Fe am Boden des Reagensglases liegen bleibt. Die Trennung ist selbst bei sehr kleinen Ni-Mengen sehr scharf. — Bei Einw. von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  auf eine Lsg. von Al u.  $\text{Fe}^{\text{III}}$  fällt bekanntlich weißes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  neben schwarzem  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  aus u. es ist unmöglich, in dem Gemisch das  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zu erkennen. Mittels Isoamylalkohol läßt sich unmittelbar keine Trennung herbeiführen. Schüttelt man aber das System nach Zusatz von Alizarin, so erlangt das  $\text{Al}(\text{OH})_3$  Schaumfähigkeit, das  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  dagegen nicht u. das rosa bis rot gefärbte  $\text{Al}(\text{OH})_3$  konzentriert sich in der isoamylalkoh. Schicht, das  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Sulfid in der wss. — Die Sulfide des Sn, Sb u. As lassen sich auf folgende Weise vom S trennen: Man übergießt die wss. Suspension der Sulfide u. des S mit Isoamylalkohol u. fügt geringe Mengen Chlf. hinzu. Nach gutem Vermischen u. Absitzenlassen sind die Sulfide in der alkoh., der S in der wss. Schicht konzentriert. Weniger gut ist das Flotationsergebnis ohne Chlf.-Zusatz. — Die Oberflächeneig. der Grenzschicht lassen sich auch auf anderem Wege verwerten: Bei der Fällung von  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  u.  $\text{Fe}^{\text{III}}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  maskieren die Fe-Sulfide das  $\text{ZnS}$ ; setzt man aber viel Chlf. zu u. führt das Gemisch durch starkes Schütteln in den Emulsionszustand über, so zeigt es sich, daß das Fe-Sulfid als Stabilisator wirkt u. sich an der Grenzfläche Lsg.-Chlf. ansammelt. In der Lsg. bleibt das suspendierte weiße  $\text{ZnS}$ ; etwa gebildeter freier S löst sich im Chlf. Verss. mit Ndd. anderer Art bewiesen ebenfalls die Möglichkeit der Anwendung dieser Methodik. —  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  läßt sich mit Isoamylalkohol flo-

tieren,  $AgCl$  nicht. Wird das Gemisch durch gleichzeitige Fällung hergestellt, so gelingt die Trennung nicht. Bei überschüssigem  $Ag$  reißt das  $AgCl$   $Hg_2Cl_2$  in die wss. Phase u. umgekehrt wird bei überschüssigem  $Hg_2Cl_2$  das gesamte  $AgCl$  in die isoamylalkoh. Schicht mitgerissen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitschski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 837—38. 1934.) SCHÖNFELD.

**Antonio Hemmeler und Maria Angelini**, *Über die durch Kationen verursachten Störungen „in der alkalischen Lösung“ bei der Untersuchung der Anionen*. Vff. besprechen die Vorgänge, die bei der Behandlung einer Substanz mit Sodalgsg. eintreten können. Die Farbe des Sodauszuges bzw. das Verschwinden einer anfänglichen Färbung beim Kochen kann die Ggw. gewisser Anionen bzw. Kationen anzeigen. Die Elemente u. Verbb., die sich beim Neutralisieren oder Ansäuern oder bei Zusatz gewisser Reagenzien abscheiden, sind zusammengestellt. Für die üblicherweise in der Analyse auftretenden Schwermetalle ist angegeben, welche ihrer Verbb. Spuren oder größere Mengen von Schwermetallionen an den Sodauszug liefern u. unter welchen Bedingungen u. in welchen Quantitäten sie in Form von Komplexen, die durch die Behandlung mit Soda nur teilweise oder gar nicht zerstört werden, in den Sodauszug eingehen können. Der Rückstand kann neben noch unangegriffenen Schwermetallsalzen auch Metalle enthalten, z. B.  $Ag$ ,  $Sn$ ,  $Hg$  usw., woraus auf das Auftreten gewisser in der Ursubstanz nicht vorhandener Anionen, bzw. auf das Nichtauftreten von Anionen der Ursubstanz im Sodauszug geschlossen werden kann. Diejenigen Anionen, deren Abscheidung aus dem Sodauszug unter gewissen Bedingungen erfolgen oder deren Auftreten verhindert oder nicht nachweisbar sein kann, sind systemat. zusammengestellt unter Angabe der Substanzen u. der Ursachen (Ansäuern, Neutralisation, Red.- u. Oxydat.-Vorgänge, Bldg. 1., durch Soda nicht zerstörbarer Komplexe usw.), die die Störung hervorrufen. (Ind. chimica 9. 1343—53. 1934.) RONGE.

**L. G. Berditschewski und I. G. Wasserberg**, *Quantitative Kationenanalyse ohne Verwendung von Schwefelwasserstoff*. Zur Ausarbeitung der neuen Trennungsmethode wurden von den Vff. die gleichen Volumen von 2-n. Salzlsgg. der Kationen verwendet. Nach dieser Methode wird die untersuchte Lsg. auf  $NH_4$  u.  $Fe$  geprüft, danach mit  $HCl$   $Ag$ ,  $Pb$ ,  $Hg$  gefällt. [Nd. (II 1)]. Im Filtrat (I 1), in dem der Rest von Kationen verbleibt, werden mit  $H_2SO_4$  im Sieden  $Ba$ ,  $Sr$ ,  $Ca$  u. teilweise  $Pb$  gefällt; diese Sulfate (II 2) werden wie üblich mit Soda aufgeschlossen. Zu dem I 2, in dem  $K$ ,  $Na$ ,  $NH_4$ ,  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Cr$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Zn$ ,  $Co$ ,  $Hg$ ,  $Ni$ ,  $Bi$ ,  $Cu$ ,  $Cd$ ,  $Sn$ ,  $Sb$  u.  $As$  anwesend sind, wird  $Ba(OH)_2$  im Überschub zugegeben u. 15—25 Min. gekocht. Der entstandene II 3 von  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Zn$ ,  $Hg$ ,  $Bi$ ,  $Cu$ ,  $Cd$ ,  $Sn$ ,  $Sb$  u.  $As$  wird abfiltriert. Davon enthält das I 3  $K$ ,  $Na$ ,  $NH_4$ ,  $Al$ ,  $Zn$  u.  $Ba$ , es wird zum Entfernen vom  $Ba$ -Überschub im Sieden mit  $H_2SO_4$  versetzt, vom  $BaSO_4$  abfiltriert; zu dem Filtrat werden im Sieden  $NH_4Cl$  u.  $NH_4OH$  zum Fällen von  $Al(OH)_3$  (II 4) zugegeben, derselbe wird filtriert u. das I 4 zum Trocknen eingedampft, gegläht, Rückstand wird mit  $H_2O$  aufgenommen u. in 2 Proben geteilt: in der 1. wird durch Zugabe von  $Na_2CO_3$   $Zn$  gefällt, filtriert u. im Filtrat auf  $K$  geprüft; in der 2. Probe wird  $Zn$  mit  $K_2CO_3$  gefällt u. im Filtrat auf  $Na$  geprüft. Der II 3 wird mit etwas  $HCl$  versetzt, zum Kochen erhitzt, zum Entfernen von  $Ba$  mit  $H_2SO_4$  versetzt u. filtriert. Das saure Filtrat wird bis zur beginnenden Fällung mit  $Na_2CO_3$  versetzt u. hierzu werden im Überschub  $Na$ -Acetat +  $Na_2S_2O_3$  zugegeben u. danach 20—30 Min. gekocht. Es fallen dabei die Sulfide (II 5) von  $Hg$ ,  $Bi$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Sn$ ,  $Sb$ ,  $As$ , die Acetate von  $Fe$ ,  $Cr$  u. teilweise von  $Al$  aus. Dieser II 5 wird h. filtriert; davon wird das I 5, enthaltend  $Mn$ ,  $Cd$ ,  $Mg$ ,  $Ni$  u. etwas  $Al$  u.  $Zn$  im Überschub mit starker Lauge versetzt. Es fallen Hydroxyde von  $Mn$ ,  $Cd$ ,  $Mg$  u.  $Ni$  aus (II 6); davon enthält das I 6  $Zn$  u.  $Al$ . Der II 6 wird mit verd. Säure gel., mit  $NH_4OH$ ,  $NH_4Cl$  u.  $(NH_4)_2CO_3$  versetzt u. aufgekocht, dabei fällt der II 7 von  $Mn$ - u.  $Cd$ -Carbonat aus, in dem  $Cd$  mit Diphenylcarbazid u.  $Mn$  wie üblich nachgewiesen werden. Davon wird das I 7, enthaltend  $Mg$  u.  $Ni$ , wie üblich auf diese Elemente geprüft. Der II 5 wird mit 2-n.  $HCl$  behandelt, wobei  $Fe$ ,  $Cr$ , u.  $Al$  in die Lsg. gehen, die Sulfide von (II 8)  $Hg$ ,  $Bi$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Sn$ ,  $Sb$  u.  $As$  bleiben ungel., sie werden mit einer Lauge behandelt: es gehen in die Lsg. die Sulfide von  $Sn$ ,  $Sb$  u.  $As$  (I 9); bleiben ungel. die Sulfide von  $Hg$ ,  $Bi$ ,  $Cu$  u.  $Co$  (II 9). Das I 9 wird mit verd.  $HCl$  angesäuert u. die ausgefallenen Sulfide nach dem üblichen Trennungsgang identifiziert. Der II 9 wird mit  $HNO_3$  (spezif. Gewicht 1,2) behandelt; es bleiben im II 10  $Hg$  u. im I die Nitrate von  $Bi$ ,  $Cu$  u.  $Co$ . Das Filtrat wird mit  $NH_4OH$  versetzt, wobei die blaue Farbe desselben  $Cu$  zeigt u. der entstandene II 11  $Bi(OH)_3$   $Bi$  verrät. Der II 11 wird filtriert u. im I 11, in dem  $Co$  u.  $Cu$  verbleiben, wird  $Co$  mit  $CNSNH_4$  nachgewiesen. Die dabei

störende Farbenwrg. von Cu(2)-Rhodanat wird durch Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> gehoben. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 161—66. 1934.) KOROTK.

**N. A. Tananajew und D. N. Kiladse**, *Schnellbestimmung kleiner Sulfatmengen*. Die Best. kleiner Sulfatmengen in Silicaten läßt sich beschleunigen, wenn man die Lsg., in der die Fällung vorgenommen wird, zur Trockne verdampft. Die Einwaage wird mit Säure zers., SiO<sub>2</sub> abgetrennt, das Filtrat mit BaCl<sub>2</sub> versetzt u. verdampft. Der Trockenrückstand wird mit 1 cem HCl (1:10) befeuchtet, mit 25 cem h. W. versetzt, durchgemischt, filtriert usw. Quarzit, Glas u. dgl. werden vorher mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geschmolzen, die Schmelze mit starker HCl aufgenommen, das Filtrat verdampft u. weiter wie oben behandelt. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1508—10. 1934.) SCHÖNF.

**A. W. Jakowlew**, *Quantitative Bestimmung des aktiven Chlors mittels eines kombinierten Reagens*. Für die Best. des akt. Cl eignet sich eine Lsg., die wie folgt hergestellt wird: 100 cem dest. W. werden auf 60—70° erhitzt, darin 20 g NaCl gel. u. zum Sieden weiter erhitzt; dann werden portionsweise 0,5 g Stärke, mit 20 cem k. W. verrieben, zugegeben u. filtriert; nach 2—2½-std. Stehenlassen setzt man 5 g KJ (anwesenrein) u. unter ständigem Rühren eine Lsg. von 3,5 g KOH in 40 cem W. (langsam, mit Pipette) u. in gleicher Weise 20 cem 50%ig. Essigsäure zu, schließlich 10 cem 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg., worauf filtriert u. in braune Flasche abgefüllt wird. Das so erhaltene Reagens, das auch zur Best. von freiem J<sub>2</sub> u. von KMnO<sub>4</sub> verwendet werden kann, wenn keine allzu hohen Anforderungen an die Genauigkeit gestellt werden, ist längere Zeit (bis zu 6 Monaten) haltbar. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 900—03. 1934.) R. K. MÜLLER.

**S. D. Besskow und O. A. Sliskowskaja**, *Genaueres Verfahren zur N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bestimmung in Nitrose*. Zur Best. von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Nitrose wurde folgende Permanganatmethode ausgearbeitet: Man wägt in einem kleinen Reagensglas von 2—3 cm Höhe 1,5—3,5 g Nitrose ab u. gibt das Ganze schnell in ein Gläschen mit Glasschliffdeckel mit titrierter, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuerter 1/10-n. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. KMnO<sub>4</sub> ist mit einem Überschuß von 5—10 cem zu verwenden (auf je 0,1 g Nitrose sind, bei einer Konz. von 2% 1 cem, bei 4% 1,5—2 cem 0,1-n. KMnO<sub>4</sub> zu nehmen usw.). Nach Durchschütteln läßt man das KMnO<sub>4</sub> 3—5 Min. einwirken, fügt 2 cem 1/10-n. MOHRscher Salzlsg. hinzu u. titriert mit KMnO<sub>4</sub> zurück. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 12. Nr. 1. 56—57. Jan. 1935.) SCHÖNFELD.

**Kazimierz Boratynski**, *Colorimetrische Bestimmung der Orthophosphorsäure in Gegenwart von Pyrophosphorsäure*. Gute Resultate erhält man nach der Methode von FISKE u. SUBBAROW (C. 1926. I. 2607). Zur Vermeidung der Hydrolyse der Pyrophosphorsäure wird die Analyse wie folgt ausgeführt: Man gibt in einen 100 cem-Kolben eine gewisse Menge Substanz, verd. mit W. zu ca. 70 cem, fügt 10 cem Molybdatlsg. (2,5% NH<sub>4</sub>-Molybdat in 5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,25% „Eikonogen“ = 1-Amino-2-naphtholsulfonsäure oder „Photorex“ = p-Methylaminophenolsulfat in NaHSO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. zwar 0,5 g in 195 cem 15%ig. NaHSO<sub>3</sub> + 5 cem 20%ig. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg.), füllt auf zu 100 cem, läßt 10 Min. in W. von 25° stehen, hierauf 5 Min. in W. von 15° u. colorimetriert. Die Hydrolyse der Pyrophosphorsäure ist unter diesen Bedingungen gering, jedoch können größere Mengen der Verb. große Fehler verursachen. Vermutlich reagiert Pyrophosphorsäure mit Molybdänsäure unter Bldg. einer Heteropolysäure. Erst bei einem Verhältnis MoO<sub>3</sub> zu P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von über 12:1 verbindet sich die überschüssige Molybdänsäure mit Orthophosphorsäure zu einer Verb., in welcher das Mo leichter reduziert wird. (Roczniki Nauk rolnizych i leśnych 34. 95—106. 1935. Posen.) SCHÖNFELD.

**Hellmut Fischer und Woldemar Weyl**, *Die Absorptionsspektren der Metallkomplexe des Dithizons und ihre analytische Bedeutung*. (Vgl. C. 1934. II. 3991.) Zur Erweiterung des Anwendungsbereichs des Dithizonverf. bei quantitativen Schwermetallbest. durch Einführung photometr. Messungen (z. B. mit dem PULFRICH-Photometer) ist die Kenntnis der Absorptionsspektren der Dithizonate notwendig. Vff. nahmen die Absorptionskurven der Cu(2)-, Cu(1)-, Ag-, Zn-, Cd-, Hg(2)-, Tl(1)-, Sn(2)-, Pb(2)-, Bi(3)-, Co(2)- u. Ni(2)-Dithizonkomplexverb. in CCl<sub>4</sub> im Wellenlängenbereich 4000—7000 Å mit einem Doppel-Monochromator von SCHMIDT & HAENSCH in Verb. mit einer Se-Sperrschichtphotozelle auf. Da einige der Dithizonate sehr ausgeprägte Absorptionsmaxima zeigen, ergibt sich die Möglichkeit, bei Verwendung streng auswählender Filter oder monochromat. Lichtes mehrere Metalle nebeneinander nachzuweisen u. zu bestimmen. — Die bei Mn(2) u. Fe(2)-Salzsgg. beobachtete Rot-

färbung mit Dithizon wurde durch die wahrscheinliche Verunreinigung mit Zn erklärt. — Ein Vergleich der Ionenradien gleichgebauter Ionen u. der Lage der Absorptionsmaxima ihrer Dithizonate ergab, daß diese mit wachsendem Ionenradius im Allgemeinen nach kurzen Wellen zu verschoben werden. (Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 14. Nr. 2. 41—53. 25/3. 1935. Siemensstadt, Abt. Elektrochem. d. Wernerwerkes d. SIEMENS-HALSKE-A.-G. u. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Silicatiforsch.) WINKLER.

**K. L. Maljarow und T. Judenitsch**, *Colorimetrische Bestimmung kleiner Natriummengen*. Für die colorimetr. Na-Best. nach der Uranylacetatmethode verwenden Vff. folgende Lsgg.: 10 g Uranylacetat + 6 g 30%ig. Essigsäure in 50 ccm W. (Lsg. A); 30 g Zn-Acetat + 3 g 30%ig. Essigsäure in 50 ccm W. (Lsg. B); Lsgg. A u. B werden vor der Verwendung in w. Zustande gemischt. Der aus einem Gemisch der Probelsg. u. der gleichen Menge 95%ig. A. mit dem Reagens erhaltene Nd. wird unter besonderen Vorsichtsmaßregeln abfiltriert u. gewaschen, 1 Stde. getrocknet, in h. 2%ig. Essigsäure gel. u. die Lsg. in einen Meßkolben übergeführt; eine etwa 0,1 mg Na entsprechende Menge der Lsg. wird auf 100 ccm gebracht, mit 1 ccm 20%ig.  $K_4Fe(CN)_6$ -Lsg. versetzt u. nach 5—10 Min. die Farbe mit frisch hergestellter Standardlsg. colorimetr. verglichen. Bei Ggw. von K-Salzen muß die Fällung wiederholt werden, um zu hohe Werte zu vermeiden; Ca- u. Mg-Salze stören in Mengen von 10% nicht. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 904—06. 1934.) R. K. MÜLLER.

**I. J. Klinow und T. I. Arnold**, *Schnellanalyse einer Aluminiumlegierung*. Bei der Analyse einer Legierung mit 5,10% Cu, 1,74% Fe, 2,52% Zn, 0,78% Si, Rest Al erzielt Vff. eine Beschleunigung durch Anwendung von colorimetr. Verff. zur Best. des Si (als gelber Si-Mo-Komplex), des Cu (als  $Cu-NH_3$ -Nitrat) u. des Fe (mit Sulfosalicylsäure); Zn wird elektrolyt., Al als Rest bestimmt. Das Verff. gibt Werte von befriedigender Genauigkeit bei einer Best.-Dauer von  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 894—95. 1934.) R. K. MÜLLER.

**Gr. Balanescu**, *Die quantitative Bestimmung von Zirkon mit o-Oxychinolin*. Zr gibt mit o-Oxychinolin einen unl. Nd. von der Zus.  $Zr(C_9H_6ON)_4$ , wenn man vor der Fällung die Zr-Lsg. mit  $HNO_3$  (1:1) behandelt, wodurch Zr quantitativ zu Zr(4) oxydiert wird. Andere Oxydationsmittel versagen. Zur maßanalyt. Best. löst man den Nd. in 50%ig.  $H_2SO_4$  u. titriert mit Bromid-Bromatlg. nach BERG. (Z. analyt. Chem. 101. 101—08. 1935. Bukarest, Univ.) ECKSTEIN.

**P. S. Lebedew**, „*Vakuumaluminium*“-Verfahren zur Bestimmung von Sauerstoff im Stahl. Abgeändertes Heißeextraktionsverf. zur Best. von  $O_2$  in Stählen, indem als Reaktionsmittel zur Red. der im Stahl enthaltenen oxyd. Einschlüsse bei Temp. von 1400—1500° metall. Al verwendet wird. Al reduziert die Oxyde unter Bldg. von  $Al_2O_3$ , das seinerseits in dem verwendeten Vakuumofen bei Temp. von ca. 1500° durch den C-Geh. des Graphitiegels reduziert wird. Das aus der Schmelze entweichende CO bzw.  $CO_2$  wird in bekannter Weise aufgefangen u. im Orsatapp. analysiert. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 1078—80. 1934.) HOCH.

**S. S. Muchina und N. W. Solotarewa**, *Volumetrische Bestimmung von Chrom, Mangan und Vanadin im Stahl (mit Diphenylamin als Indicator)*. Vff. schlagen folgendes Verf. vor: 1—2 g Stahl werden in 20—25 ccm 20%ig.  $H_2SO_4$  gel., mit 2 ccm  $HNO_3$  (D. 1,4) oxydiert u. zur Entfernung der N-Oxyde gekocht. Man setzt 10 ccm  $H_3PO_4$  (D. 1,7) zu, verd. mit W. auf etwa 200 ccm u. gibt 3—5 ccm ca. 0,1-n.  $AgNO_3$ -Lsg. u. 2 g  $K_2S_2O_8$  zu; nach dessen Auflsg. wird 20—25 Min. zum Sieden erhitzt, abgekühlt, mit 0,1-n.  $FeSO_4$ -Lsg. bis zum beginnenden Verschwinden der  $MnO_4^-$ -Farbe titriert u. nach Zusatz von 3 Tropfen 1%ig. Diphenylaminlg. bis zum Umschlag von dunkelblauer nach grasgrüner Färbung titriert (Gesamtverbrauch an  $FeSO_4$ -Lsg. entsprechend  $Mn + Cr + V$ ). Sodann werden weitere 2 g  $K_2S_2O_8$  zugefügt, bis zur Auflsg. u. noch 5 Min. zum Sieden erhitzt u. 15—20 ccm  $HCl$  (1:1) zugesetzt; nach Erhitzen bis zur Aufhellung der Lsg. (5—10 Min.) u. Abkühlung gibt man wieder 3 Tropfen Diphenylaminlg. zu u. titriert wie oben ( $Cr + V$ ). Man setzt dann zur Oxydation des V 0,1-n.  $KMnO_4$ -Lsg. bis zu bleibender Rosafärbung zu, zerstört den  $KMnO_4$ -Überschuß mit einigen Tropfen 0,5-n.  $NaNO_2$ -Lsg., gibt 3—5 g Harnstoff zu, läßt 15 Min. stehen, versetzt wieder mit 3 Tropfen Diphenylaminlg. u. titriert mit 0,02-n.  $FeSO_4$  (wegen der meist geringen V-Menge). Es werden Beleganalysen u. einige spezielle Ausführungsformen mitgeteilt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 881—84. 1934.) R. K. MÜLLER.

**Léon Philippot**, *Die Kobaltbestimmung mittels Nitroso-β-naphthol*. Vff. schließt den Nitroso-β-naphthol-Co-Nd., der vollständig getrocknet sein muß, mit  $HNO_3$  auf,

dampft die Lsg. mit konz.  $H_2SO_4$  bis zum Auftreten weißer Dämpfe ein, verd., neutralisiert mit konz.  $NH_3$  u. elektrolysiert bei 4 V u. 1,5 Amp. in der Hitze etwa  $2\frac{1}{2}$  Std. lang. Kleine Mengen Ni, Zn u. Fe stören nicht. — Etwas schneller kommt man zum Ziel, wenn man die schwefelsaure Co-Lsg. nicht bis zum Auftreten der weißen Dämpfe abraucht, sondern vorher verd., mit  $K_2CO_3$  neutralisiert, das Co mit Br u. KOH als Hydroxyd fällt, dieses in verd.  $H_2SO_4$  u.  $H_2O_2$  löst, mit  $NH_3$  neutralisiert u. wie oben elektrolysiert. (Bull. Soc. chim. Belgique 44. 140—53. März 1935. Lüttich, Univ.) ECKSTEIN.

J. V. Dubský und J. Trtílek, *Farbenreaktion des Wismuts*. II. (I. vgl. C. 1934. I. 3498.) Das K-Salz des *Phenylthiothiazolonsulfhydrats* (dargestellt nach BUSCHÉ, Ber. dtsh. chem. Ges. 27 [1894] 2510) gibt (1,3 g in 50 ccm  $H_2O$ ) mit Ag einen gelben, mit Pb-Acetat einen kanariengelben, mit Hg einen braunen bis rotbraunen, mit Hg<sup>+</sup> einen gelben, mit  $CuSO_4$  einen braungelben, mit Ni einen grünen, mit  $Fe^{+++}$  einen gelbgrünen, mit  $SnCl_2$  einen braungelben, mit  $SbCl_3$  einen gelben Nd. Mit  $BiCl_3$  erhält man einen rotorange gefärbten Nd.; es lassen sich auf diesem Wege 1,2  $\gamma$  Bi nachweisen, bei einer Verd. von 1:28 000. Das Prod. wird als Bi-Reagens unter dem Namen „*Wismutiol II*“ von SCHUCHARDT & Co. vertrieben. (Chem. Obzor 10. 203—05. 1934.) SCHÖNFELD.

J. V. Dubský und J. Trtílek, *Reaktionen der Wismutsalze mit Bisphenylthioharnstoff-Kondensationsprodukten*. (Vgl. vorst. Ref.) *3-Anilido-5-mercapto-4-phenyl-1,2,4-triazol*, F. 208°, gibt in alkoh. Lsg. mit verd. Lsgg. von  $BiCl_3$  eine gelbe, mit konz. Bi-Lsgg. einen gelben bis orangenen Nd., l. in h. W. Es bilden sich bei der Umsetzung 2 verschiedene Verb.: Gibt man zur Lsg. von  $\frac{1}{600}$  Mol.  $BiCl_3$  eine h.  $\frac{1}{200}$  Mol.-Lsg. des Reagenses, so fällt ein gelber Nd. aus, der sich gelb löst; aus der Lsg. scheidet sich dann die orangefelbe Verb. aus. Gelbweiße Ndd. liefern mit dem Reagens Pb- u. Sb-Salze; Verb. des Ag, Hg, Cd, Zn u. Ba geben weiße Ndd., Cu einen blauschwarzen Nd.; die Co-Verb. ist rosa, die Ni-Verb. (bei Ggw. von Na-Acetat) grünweiß. — *3,5-Di-mercapto-4-phenyl-1,2,4-triazol* gibt mit  $BiCl_3$ -Lsgg. orange bis rotorange Ndd., reagiert also analog dem *Wismutiol* (vgl. C. 1934. II. 642). Der Nd. enthält 12,4% Cl. Mit Cu gibt das Reagens einen olivgrünen, mit Ag einen gelbweißen, mit Pb u. Sb einen gelben Nd. *3,5-Dianilido-4-thio-1,2-diazol* gibt mit  $BiCl_3$  in konz. Lsgg. einen weißen Nd. — Mit *5-Mercapto-3-anilido-4-thio-1,2-diazol* gibt  $BiCl_3$  eine gelbe Lsg. bzw. einen hellgelben Nd. (Chem. Listy Vědu Průmysl 29. 33—34. 1935. Brünn, Masaryk-Univ.) SCHÖNFELD.

### c) Medizinische und toxikologische Analyse.

Gilberto G. Villela, *Über ein neues Pipettenmodell für den erythrocytischen Sedimentationstest*. Die von dem Vf. angegebene Pipette unterscheidet sich von der WESTERGRENS u. ADLERS dadurch, daß sie einen Hahn an der oberen Seite hat, der eine vollkommene Kontrolle über das Niveau des Inhalts ausüben läßt. (J. Lab. clin. Med. 20. 1082—84. Juli 1935.) BAERTICH.

C. A. Pons und W. P. Belk,  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure als Verdünnungsmittel für die Bestimmung von Leukocyten und Hämoglobin. Bei der Verwendung des HADEN-HAUSERSCHEM Hämoglobinometer hat sich für die Best. der Leukocyten u. des Hämoglobins  $\frac{1}{10}$ -n. HCl als geeignet erwiesen. (J. Lab. clin. Med. 20. 766—67. April 1935.) BAERTICH.

Leslie Douglas Scott, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Fructose im Blut*. Vf. hat seine Methode (C. 1935. I. 447) zur Best. von Gallensäuren mittels Fructose nunmehr zur Best. von Fructose mittels Gallensäuren umgearbeitet. 5—20 mg Fructose in 100 ccm Blut können danach noch mit einem mittleren Fehler von  $\pm 1$  mg bestimmt werden. Die gesonderte Fructosebest. im Blut nach Eingabe von Fructose per os ergibt eine viel geringere Zunahme des Fructoseblutspiegels, als sich indirekt aus der Gesamtblutzuckerbest. errechnet. (Biochemical J. 29. 1012—16. Mai 1935. Charing Cross Hospital.) OHLE.

W. Gros, *Über die Bedeutung der normalerweise im Serum vorkommenden niederen Fettsäuren für die Takatasche Reaktion*. Nach Extraktion aller in Ä. u.  $CHCl_3$  l. Stoffe aus dem Serum wurden Ausfall- u. Flockungstyp der Takatark. (TAKATA-Flockung) in keiner Weise beeinflusst. Es ist demnach anzunehmen, daß die Mengen der Fettsäuren für das Zustandekommen oder Fehlen der TAKATASCHEN Rk. im Nativserum vollkommen bedeutungslos sind. Nach Verss. des Vf. scheint den Eiweißkörpern eine maßgebende Rolle bei dem Entstehungsmechanismus dieser Rk. zuzukommen. (Münch. med. Wschr. 82. 1151—52. 19/7. 1935. Leipzig, Univ., Mediz. Klinik.) FRANK.

**G. Sant**, *Der landläufige Begriff „nüchtern“ im Zusammenhange mit der Harnstoffbestimmung im Blutserum.* Die Nüchternheitsperiode, d. i. die Zeit zwischen Beginn u. Endpunkt des Stoffwechsellminimums, muß für jeden Patienten besonders ermittelt werden, um die Harnstoffbest.-Ergebnisse zu diesem individuell verschiedenen Faktor in feste Beziehung bringen zu können. (Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indië 12. 152—57. 1/5. 1935. Paramaribo, Ärztliche Schule.)  
DEGNER.

**Eraldo Bertonasco**, *Bestimmung der organischen Substanzen im Harn.* Besprechung der Methoden von BERTRAND, MOONER u. SYOQUIST, HOPKINS, SAL-KOWSKI-LUDWIG u. DOUET. (G. Farmac. Chim. Sci. affini 84. 76—83. April 1935.) GRI.

**Walter Zörkendörfer**, *Über die Ausscheidung des Thiosulfates und seine Bestimmung im Harn.* Zur spezif. Best. des Na-Thiosulfats wird nach WOLLAK (C. 1929. II. 1435) mit J zu Tetrathionat oxydiert, mit KCN in KCNS, Sulfat u. Thiosulfat übergeführt u. letzteres, die Hälfte des ursprünglich vorhandenen, erneut mit J titriert. Zur Oxydation der im Harn vorhandenen reduzierenden Substanzen wird überschüssiges J verwendet u. letzteres mit Thiosulfat gebunden, dann wird mit Pb-Acetat entfärbt u. das überschüssige Pb mit  $H_2SO_4$  entfernt. Nach Zufuhr von  $Na_2S_2O_3$  wird ein Teil unverändert im Harn ausgeschieden. Nach höheren Dosen wird prozentual ein größerer Anteil ausgeschieden als nach niedrigen, nach intravenöser Zufuhr mehr als nach subcutaner. Nach peroraler Zufuhr ist die Ausscheidung am geringsten. Der im Harn nicht als Thiosulfat wiedergefundene Rest wird im Körper oxydiert u. innerhalb 24 Stdn. als Sulfat durch den Harn ausgeschieden. Tetrathionat, welches in vitro bei gelinder Oxydation aus dem Thiosulfat entsteht, konnte im Harn nach Thiosulfatgaben niemals nachgewiesen werden. Beim Menschen liegen die Verhältnisse ähnlich. Die eben noch vollständig oxydierte Menge  $Na_2S_2O_3$  beträgt hier 2 Millimol. Bei Zufuhr von 5 Millimol fanden sich im Harn 1—2%, nach 30 Millimol etwa die Hälfte. (Biochem. Z. 278. 191—94. 9/6. 1935. Prag, Pharmakol.-pharmakogn. Inst. d. Dtsch. Univ.)  
GUGGENHEIM.

**General Electric Co.**, New York, V. St. A., bzw. **Canadian General Electric Co.**, Ltd., Toronto, Ontario, Canada, übert. von: **Franz Lauster**, Berlin-Steglitz, Deutschland, *Elektrischer Temperaturregler*, bestehend aus Si, welches mit dem Heizwiderstand in Reihe geschaltet ist. Der elektr. Widerstand des Si steigt bei 215° sprunghaft auf den vierfachen Wert u. setzt dadurch die Heizleistung selbsttätig herab. (A. P. 1 919 068 vom 26/2. 1930, ausg. 18/7. 1933. D. Prior. 10/4. 1929. Can. P. 340 557 vom 17/9. 1930, ausg. 3/4. 1934.)  
H. WESTPHAL.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Psychrometrische Feuchtigkeitsbestimmung*, bei welcher zur Benetzung des feuchten Thermometers wss. Lsgg. verwendet werden, dad. gek., daß wss. Lsgg. von HCHO,  $C_2H_5OH$ ,  $NH_3$  oder anderen Stoffen oder Mischungen derselben verwendet werden, die sich hinsichtlich ihrer W.-Löslichkeit u. ihrer Verdampfungswärme ähnlich den genannten Stoffen verhalten. — Die Meßvorr. lassen sich auch bei Temp. verwenden, die unter 0° liegen. (D. R. P. 610 768 Kl. 42i vom 17/1. 1930, ausg. 15/3. 1935.)  
GEISZLER.

**Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges.**, Düsseldorf (Erfinder: **Julius Rath**, Lippstadt), *Meßbürette zur Bestimmung der Zinkauflage von verzinktem Gut* mit einem auf das verzinkte Gut aufzusetzenden, mit Säure gefüllten Rk.-Raum, in dem eine der Zn-Auflage entsprechende Menge von  $H_2$  entwickelt wird, dad. gek., daß der Rauminhalt des Kopfes der Meßbürette oberhalb der Nullmarke der die Zn-Auflagestärke in mm oder g/qm anzeigenden Teilung gleich ist dem Rauminhalt des unterhalb des Absperrhahnes befindlichen Rk.-Raumes, mit dem die Meßbürette zu einem Gefäß vereinigt ist, so daß die in die Meßbürette eingefüllte, gleichzeitig als Sperrfl. dienende Säure bei Beginn der Rk. auf der Nullmarke steht, wenn sie dem Rk.-Raum zugeführt ist. — 2 weitere Ansprüche. Nach der Messung wird die Säure aus dem Rk.-Raum durch einen in seiner Wand ausgesparten Kanal u. eine Bohrung in einem die Meßbürette vom Rk.-Raum trennenden Hahn mittels eines Balles abgesaugt. Die Entleerung kann auch durch einen Heber geschehen, der durch die Bürette in den Rk.-Raum geführt ist. (D. R. P. 610 765 Kl. 42b vom 29/8. 1933, ausg. 15/3. 1935.)  
GEISZLER.

**Martin Mendel and Milton B. Brundage**, Chemistry laboratory guide. New York: Globe B'k 1935. (64 S.) — 53.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**Hugh Griffiths**, *Fabrikplanung und -konstruktion 1910—1935*. Rückblick anlässlich des Regierungsjubiläums: Werkstoffentw., nichtmetall. Werkstoffe, Hochdruckdampf, Verdampfung, Dest., Filtration u. Krystallisation, Adsorption. (Chem. Age **32**. 393—95. Mai 1935.) R. K. MÜLLER.

**H. C. Holden** und **A. K. Doolittle**, *Lösungsmittel*. Bericht über den derzeitigen Stand der Herst. u. Verwendung organ. Lösungsm. in Nordamerika. (Ind. Engng. Chem. **27**. 525—30. Mai 1935. South Charleston [W. Va.]) GRIMME.

**L. Piatti**, *Fortschritte auf dem Gebiete der Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel*. II. Mitt. (Vgl. C. 1935. II. 563.) Übersicht. (Nitrocellulose **6**. 65—66. April 1935. Berlin.) W. WOLFF.

**W. I. Spitzin** und **N. S. Schostak**, *Eine Laboratoriumsanlage für das automatische Filtrieren und Auswaschen von Niederschlägen*. Für die Gewinnung größerer Mengen von  $\text{Be}(\text{OH})_2$  aus Beryll in einem erweiterten Laboratoriumsmaßstab bauten Vff. eine Vorr., die das automat. Laugen, Auswaschen u. Filtrieren des Beryllaufschlusses (mit  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) erlaubt u. an den Erfahrungen für eine halbbetriebmäßige Anlage gesammelt werden konnten. (Seltene Metalle [russ.: Redkie Metally] **3**. Nr. 6. 9—13. 1934.) JUNGER.

**Carbide & Carbon Chemicals Corp.**, New York, übert. von: **Marion K. Young**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Reinigen, Trennen, Destillieren*. Eine Mischung von hochsd. organ. Fl. wird unter Zufuhr von Wärme einer Vakuumdest. in einer Verdampferkolonne unterworfen. Die verflüchtigten Bestandteile werden über die ganze Länge der Kolonne verteilt abgezogen u. einer Rektifikationskolonne zugeführt, in der die an niedrig sd. Bestandteilen reichen Dämpfe kondensiert u. die mittleren u. höchstd. Komponenten getrennt gewonnen werden. Das Verf. wird z. B. angewendet für die Behandlung von Gemischen aus Äthylen-, Diäthylen- u. Triäthylenglykol. (Can. P. **343 368** vom 10/11. 1932, ausg. 24/7. 1934.) E. WOLFF.

**General Motors Corp.**, Detroit, Mich., übert. von: **Thomas Midgley jr.**, Worthington, Oh., V. St. A., *Destillieren*. Die Prallflächen in Dest.-Kolonnen o. dgl. werden mit scharfkantigen Krystallen versehen. Insbesondere sollen dafür Siliciumcarbid u. Hamatit verwendet werden. (A. P. **1 961 774** vom 31/7. 1930, ausg. 5/6. 1934.) E. Wo.

**Metallgesellschaft Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Konzentrieren wässriger Lösungen*. Zum Konzentrieren wss. Lsgg. wird  $\text{CaSO}_4$  benutzt, das höchstens  $\frac{1}{2}$  Mol. W. auf 1 Mol. Sulfat enthält. (Belg. P. **378 882** vom 8/4. 1931, ausg. 27/11. 1931. D. Prior. 19/4. 1930.) HORN.

**Franz Krczil**, Adsorptionstechnik. Dresden u. Leipzig: Steinkopff 1935. (140 S.) 8°. = Technische Fortschrittsberichte. Bd. 34. M. 8.50; geb. M. 9.50.

### III. Elektrotechnik.

**Giorgio Valle**, *Die Grundlagen der Elektrotechnik in der modernen Physik*. Zusammenfassender Vortrag. (Nuovo Cimento [N. S.] **12**. 171—84. März 1935.) R. K. MÜ.

**B. K. Ibach**, *Keramische Heizstäbe*. Übersicht über die aus Patenten u. Literatur bekannten Methoden zur Herst. von Silithheizstäben. Angaben über eigene Verss. des Vf. zur Herst. solcher Stäbe aus einheim. Rohstoffen. Unters. des Einflusses der Rohstoffeig. u. der Herst.-Bedingungen auf die Qualität der Stäbe. Die Verss. haben ergeben, daß eine Fabrikation von Silithstäben in Rußland möglich ist. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] **1934**. Nr. 8. 27—31.) RÖLL.

**E. Lax**, **M. Pirani** und **R. Rompe**, *Die Probleme der technischen Lichterzeugung*. Überblick über die neuere Entw. der Lichttechnik, die techn. Verwertung der verschiedenen Möglichkeiten der Lichterzeugung u. die Eigg. der hauptsächlichsten Lichtquellentypen. (Naturwiss. **23**. 393—405. 21/6. 1935. Berlin.) R. K. MÜLLER.

**André Claude**, *Glühlampen mit Krypton- und Xenonatmosphäre*. Die von CLAUDE (C. 1935. I. 765) angegebenen Vorteile der mit Kr u. X gefüllten Glühlampen gegenüber den mit Ar gefüllten werden zahlenmäßig belegt. Je höher der X-Geh. der Füllung ist, desto besser ist die Lichtausbeute. Der bei Ar-Lampen übliche Zusatz

von 10—15% N<sub>2</sub> kann ohne Gefahr von Frühzündungen erheblich vermindert werden; 1% N<sub>2</sub>-Zusatz bedeutet etwa 0,7% Ausbeuteverlust. Das Vol. der Glühbirne kann ohne Nachteil für Ausbeute u. mechan. Widerstand um 60% verkleinert werden. Am besten eignen sich die Kr-X-Lampen für Glühbirnen von etwa 15—20 W bei 115 Volt. Spezialausführungen für Gruben- u. Eisenbahnsignallampen zeigen besondere Vorteile. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 200. 1585—88. 6/5. 1935.) R. K. MÜ.

**Canadian Westinghouse Co., Ltd.**, Hamilton, Ontario, Canada, übert. von: **Joseph Slepian**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Elektrische Schmelzsicherung*. Längs des Schmelzdrahtes ist eine flockige M. angeordnet, die durch den beim Schmelzen des Drahtes entstehenden Lichtbogen zers. wird u. ein Gas entwickelt, welches den Lichtbogen löscht. Die M. besitzt eine therm. Leitfähigkeit von weniger als 0,0002 cal/sec, bezogen auf 1 cm Dicke, 1 qem Querschnitt u. 1° Temp.-Unterschied. (Can. P. 338 675 vom 3/3. 1933, ausg. 16/1. 1934.) H. WESTPHAL.

**Dominion Rubber Co., Ltd.**, Montreal, Quebec, Canada, übert. von: **John Mc Gavack**, Leonia, N. J., V. St. A., *Herstellung elektrischer isolierter Leiter*. Der mit Faserstoff umhüllte Leiter wird mit einer erhärtenden Fl., z. B. Montan-, Bienen-, Carnaubawachs, Casein, Stärke, Leim, Harz, Gelatine, Irisch Moos, Agar-Agar, Tragantgummi, überzogen u. dann mit einer wss. Lsg. von Kautschuk, z. B. gereinigtem Latex, behandelt, der vulkanisiert wird. (Can. P. 336 119 vom 7/12. 1932, ausg. 3/10. 1933.) H. WESTPHAL.

**Western Electric Co., Inc.**, New York City, N. Y., übert. von: **Albert Charles Walker**, East Orange, N. J., V. St. A., *Isolierter elektrischer Leiter*. Die Isolierung besteht aus zwei Schichten, einer inneren aus teilweise acetyliertem faserigem Celluloseacetat u. einer äußeren aus vollkommen acetyliertem nichtfaserigem Celluloseacetat. (Can. P. 337 390 vom 21/2. 1933, ausg. 21/11. 1933.) H. WESTPHAL.

**Western Electric Co., Inc.**, New York City, N. Y., übert. von: **Emerson Pugh**, Downers Grove, **Raymond Lyle Reading**, Maywood, und **Hal Frederick Fruth**, Chicago, Ill., V. St. A., *Emailieren elektrischer Drähte*. Die Drähte werden nach Durchgang durch ein Bad eines ein flüchtiges u. brennbares Lösungsm. enthaltenden Emails durch eine Trockenkammer geführt, in welcher das Lösungsm. verdampft u. das Email gebacken wird. Die Dämpfe des Lösungsm. werden einem getrennten Verbrennungsraum zugeleitet u. dienen zur Beheizung der Trockenkammer. (Can. PP. 340 823 vom 4/10. 1932, 340 824 vom 6/12. 1932 und 340 825 vom 4/2. 1933, sämtlich ausg. 10/4. 1934.) H. WESTPHAL.

**New England Mica Co.**, Waltham, übert. von: **Willis A. Boughton**, Mass., V. St. A., *Glimmerkörper*, Platten, Röhren u. dgl. Als Bindemittel benutzt man NaPO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaBO<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, indem man den Körpern nach der Formgebung bei etwa 80—100° den größten Teil des W. entzieht (ausgenommen hiervon sind Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Bindungen, die keine hohe Temp. vertragen). Die Gebilde sind zähplast., temperaturbeständig, feuerfest u. zeichnen sich durch ihre hohe DE. aus; sie können z. B. auch für Ölbehälter Verwendung finden. (A. P. 1 975 078 vom 9/3. 1931, ausg. 2/10. 1934.) SALZMANN.

**Falk Stadelmann & Co. Ltd.**, London, übert. von: **Harry Mendel** und **Walter Berger**, Dresden, und **Hermann Mark**, Mannheim, *Herstellung von Leuchtdrähnen für Glühlampen*. Die unregelmäßig gelagerten Krystalle eines Metallblocks werden durch Wärmebehandlung, zweckmäßig in einer reduzierenden H<sub>2</sub>-Atmosphäre, in eine stabile Struktur gebracht, z. B. durch stellenweise Erhitzung, so daß an diesen Stellen die Krystallkerne zum Wachsen veranlaßt werden. Aus dem behandelten Block wird dann der Glühfaden hergestellt. Vgl. E. P. 359 389; C. 1932. I. 718. (Can. P. 340 762 vom 14/1. 1930, ausg. 10/4. 1934.) ROEDER.

**General Electric Co.**, New York, übert. von: **Rudolf Schmidt**, Weißwasser, *Gasenladungslampe* mit Hg-Dampf. Zur Verhütung der Bräunung des Glasgefäßes im Betrieb, enthält dies 4—18% Borsäure, 3—10% Erdalkali- u. 15—22% Alkalimetall, wobei mehr als 2/3 des Alkalimetalls aus Na<sub>2</sub>O besteht. Beispiel: 70% SiO<sub>2</sub>, 4% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15% K<sub>2</sub>O, 2% Na<sub>2</sub>O, 5% CaO, 4% ZnO. Vgl. A. P. 1 968 823; C. 1935. I. 764. (A. P. 2 001 504 vom 23/2. 1934, ausg. 14/5. 1935. D. Prior. 8/3. 1933.) ROEDER.

**Katharina Danzer** und **Conrad Randa**, Testamentsvollstrecker von **Anton Lederer**, Wien, *Enladungsröhre*. Der Elektronenaussender besteht aus einem zu heizenden Träger mit einem emittierenden Stoff. Dieser Stoff ist schwarz oder so gut

wie schwarz u. ist durch Erhitzen eines Erdalkalimetalls oder einer O-Verb. eines Erdalkalimetalls erhalten, in welcher der Anteil des O unter dem des Suboxyds dieses Metalls liegt. Der feuerfeste Träger, z. B. aus Mo, ist so hitzebeständig, daß der emittierende Stoff, z. B. Ba<sub>2</sub>O, verdampfen kann. (Can. P. 340 997 vom 30/11. 1932, ausg. 17/4. 1934.) ROEDER.

**Süddeutsche Telefon-Apparate-, Kabel- und Drahtwerke Akt.-Ges. Tekade**, Nürnberg, *Herstellung von Elektroden aus Nickel für Vakuumröhren*, die zur Erhöhung der Wärmeabstrahlung durch Auflage dunkler Metalloxyde geschwärzt sind, dad. gek., daß eine Lsg. von FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> u. etwas Hg-Salzen oder einer organ. Fe-Verb., z. B. Eisenoxalat, auf die Elektroden aufgetragen u. diese dann im Vakuum geglüht werden. — Beim Glühen geht die Fe-Verb. in schwarzes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über u. bildet einen festhaftenden Belag, der auch im Vakuum hohe Glühtemp. aushält, ohne seine schwarze Farbe zu verlieren. (D. R. P. 613 555 Kl. 21g vom 20/8. 1929, ausg. 21/5. 1935.) ROEDER.

**Telefunken Gesellschaft für drahtlose Telegraphie m. b. H.**, übert. von: **Fritz Schröter**, Berlin, *Photoelektrische Röhre*. Zur Verminderung der Austrittsarbeit der Elektronen aus dem lichtelekt. akt. Material werden folgende Mittel angewandt: 1. Auf die akt. Schicht wird ein Stoff aufgebracht, der die Ablösarbeit der Elektronen verringert, z. B. ein Erdalkalimetalloxyd oder ein dünner Ba- oder Th-Nd. 2. Erhitzung des lichtakt. Materials. Es wird z. B. die akt. Kathode auf einem Hohlkörper angebracht u. dieser durch einen Heizdraht im Innern geheizt. 3. Beeinflussung der Oberfläche des akt. Materials durch ein elektr. Feld. 4. Auf der Oberfläche des akt. Materials wird eine dünne Schicht eines elektr. Halbleiters angebracht. Das elektr. Feld dringt in einen Halbleiter tiefer ein als in einen Leiter, wodurch die Elektronenausbeute größer wird. (A. P. 1 993 185 vom 31/5. 1930, ausg. 5/3. 1935. D. Prior. 6/6. 1929.) ROEDER.

**United Research Corp.**, Long Island City, N. Y., übert. von: **Duff C. Law**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Photoröhre*. Sie enthält mehrere photoelekt. Elektroden, die jeweils mit verschiedenen Metallen aktiviert sind, z. B. mit K, Na, Cs, Li u. anderen Gliedern der Alkali- u. Erdalkalimetallgruppe. Die Aktivierung geschieht in einer inerten Atmosphäre, z. B. in N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> oder im Vakuum. Bei der Erhitzung ist darauf zu achten, daß die Metalle möglichst wenig verdampfen, um unerwünschte Mischungen zu vermeiden. Nach der Evakuierung wird die Röhre in üblicher Weise mit H<sub>2</sub>, Edelgasen oder Mischungen dieser Gase gefüllt. (A. P. 2 001 685 vom 30/11. 1931, ausg. 14/5. 1935.) ROEDER.

**Sprague Specialties Co.**, übert. von: **Robert C. Sprague**, North Adams, Mass., V. St. A., *Elektrolytischer Kondensator*, bestehend aus einer Mehrzahl von Kathoden u. einer gemeinsamen Anode sowie einem hochviscosen Elektrolyten. (Can. P. 344 445 vom 4/12. 1933, ausg. 4/9. 1934.) H. WESTPHAL.

**Telephon-Apparat-Fabrik E. Zwietusch & Co. G. m. b. H.**, Berlin, *Elektrolyt, insbesondere für Elektrolytkondensatoren*. Änderungen des p<sub>H</sub>-Wertes, die durch Verdampfung des W. aus dem Elektrolyten entstehen, sind unerwünscht. Um den p<sub>H</sub>-Wert konstant zu halten, wird als Elektrolyt ein Puffergemisch mit solcher Konz. verwendet, daß die Pufferung ein Maximum zeigt. Dies tritt bei einem p<sub>H</sub>-Wert ein, bei dem die Säure zur Hälfte neutralisiert ist. Es kommen folgende Gemische in Betracht: Borsäure u. Na-Borat im Molverhältnis 1:1, bezogen auf Borsäure u. Natronlauge; primäres K-Phosphat u. sekundäres Na-Phosphat im molaren Verhältnis 1:1, bezogen auf wasserfreie Salze; ferner Borsäure mit Alkalisalzen, Monophosphat u. Diphosphat, Citronensäure u. Na-Biphosphat, Weinsäure u. Na-Tartrat. (Oe. P. 141 625 vom 11/6. 1932, ausg. 10/5. 1935. D. Prior. 23/6. 1931.) ROEDER.

**Telephon-Apparat-Fabrik E. Zwietusch & Co. G. m. b. H.**, Berlin, *Elektrode, insbesondere für Elektrolytkondensatoren*. Sie besteht, um eine möglichst große Oberfläche je Gewichtseinheit zu erhalten, aus einem Grundmetall u. einer äußeren Schicht aus Metall, von denen das eine Metall porös ist. Die poröse Schicht kann elektrolyt. aus Lsgg. oder aus dem Schmelzfluß abgeschieden, oder durch Glimmentladungen hervorgebracht sein. Oder es wird das Elektrodenmetall mit einer anderen Komponente, z. B. Cu, im ganzen oder nur oberflächlich vereinigt, u. dann diese Komponente durch Lösungsm., Beizmittel oder durch anod. Auflsg. wieder herausgel. (Oe. P. 141 634 vom 10/6. 1933, ausg. 10/5. 1935. D. Prior. 26/5. 1933.) ROEDER.

[russ.] **B. G. Scherman**, Der Glimmer und seine Verwendung in der Elektrotechnik. Leningrad-Moskau: ONTI. Glaw. red. energetitsch. lit-ry 1935. (176fS.) Rbl. 4.50.

## IV. Wasser. Abwasser.

**Ernst Stratemyer**, *Neuzeitliche Erwärmung kohlenensäurehaltiger Mineralwässer in Heilbädern*. Durch Anwärmung des ruhenden Mineralwassers in der Wanne mittels einschwenkbarer Register, System Pabst, können Kohlenensäurebäder verlustlos bereitet werden. (Gesundheitsing. 58. 277—82. 11/5. 1935. Mainz.) MANZ.

**L. W. Haase**, *Beton und Durasbest in chemischer Beziehung*. Asbestzementrohre geben ebenso wie Schleuderbetonrohre an das W. Calciumhydrat ab; die feinverteilte Faserschicht u. die darin stattfindende Einlagerung von Stoffen aus dem W., wie CaCO<sub>3</sub>, Eisen- u. Manganverbb., hemmt den Zutritt u. den Angriff tieferliegender Schichten selbst durch stärker saure Wässer. Die Beständigkeit des Asbestzementes ist größer bei schnellfließendem als bei ruhendem W.; daher ist auch bei härterem, nicht angreifendem W. ein phenolfreier Bitumenanstrich gegen wasserseitigen Angriff zweckmäßig. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. 27. 119—28. April 1935. Berlin-Dahlem.) MANZ.

**S. W. Moissejew und N. S. Giller**, *Die Reinigung des bei Filtration von Trinkwasser verunreinigten Sandes. Verfahren, die dessen oligodynamische Wirkung erhöhen*. (Vgl. C. 1934. II. 487.) Es wurden die verschiedenen Reinigungsmethoden für den nach dem MOISSEJEWSCHEN Verf. hergestellten versilberten Sand zur W.-Filtration untersucht. Die Behandlung des verunreinigten Sandes mit Alkalien schadet der oligodynam. Wrkg. desselben. Unzweckmäßig ist auch die Behandlung mit Ä., Benzin, A. u. kochendem W. Als bestes Reinigungsverf. erwies sich wiederholtes Schütteln des Sandes mit k. W. in Portionen von 500 g. — Es wurde weiter festgestellt, daß längeres Erhitzen des versilberten Sandes bei 100° dessen oligodynam. Wrkg. erhöht, besonders stark ist die Wrkg. bei 1-std. Erhitzen auf 180°. Die starke Zunahme der oligodynam. Wrkg. wird auf eine Oxydation an der Luft erklärt. — Ferner wird eine Methode zur Umwandlung des versilberten Sandes in chlorversilberten angegeben u. gezeigt, daß sich dadurch die oligodynam. Wrkg. des Sandes erhöht. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 205—12. 1934.) KLEVER.

**Rudolf Adler**, *Die Entchlörung des Wassers*. Als neuartiger Kontaktkörper mit ständig sich erneuernder, daher weder durch Adsorptionsprodd. aus dem W., noch durch eigene Oxydationsprodd. (Mellogene) verlegter Oberfläche wird eine künstlich geformte Mischung von CaO u. CaSO<sub>3</sub> mit passendem Verhältnis der Komponenten für Entchlörung u. Alkalisierung empfohlen. Für den Verlauf der Entchlörung ist die Umsetzung des Cl mit gelöstem CaSO<sub>3</sub> (Löslichkeit 1:17 250 Teilen W.) u. an der festen Oberfläche maßgebend. Von einer krit. Schichthöhe an wird jeglicher Cl-Geh. entfernt. (Gesundheitsing. 58. 272—74. 4/5. 1935. Karlsbad.) MANZ.

**Yves Deux**, *Verwendung von Trinatriumphosphat zur Kesselsteinbeseitigung und zur Reinigung des Speisewassers*. (Petit J. Brasseur 43. 633—37. 21/6. 1935.) MANZ.

**Heinrich Riemer**, *Untersuchung über die im Dampfkessel vor sich gehenden Reaktionen*. Rohwässer mit ausschließlich Carbonathärte scheiden diese unmittelbar nach Eintritt des Speisewassers in den Kessel aus, bevor das Speisewasser mit dem Kesselinhaltswasser durchmischt u. mit der Heizfläche in Berührung gekommen ist; der grobkristalline filterfähige Schlamm setzt sich bei genügender Bewegung an den Wänden nicht ab. — Bei bleibender Härte tritt viel leichter Kesselsteinbildg. ein. Bei Ggw. von CaSO<sub>4</sub> muß das Speisewasser ständig CO<sub>2</sub> neben Alkali in Lsg. enthalten, wodurch Ca<sup>++</sup> als unl. CaCO<sub>3</sub> ausgeschieden wird. Jedoch ist ein großer Überschuß an Alkalicarbonat zu vermeiden. (Mitt. techn. Versuchsamt 23. 46—58. 1934. Wien.) R. K. MÜLLER.

**Hans Jordt**, *Elbereinigung*. Vorschläge zur Behebung der Verharzung des Flußgrundes u. -randes der Elbe infolge der Einleitung der bei der Erdölraffination anfallenden Säureharze durch Abtrennung der Schwefelsäure u. Verwertung des Peches durch Verbrennung, Verarbeitung zu Asphaltmasse oder Dest. u. zur Behebung der Oberflächenverölung durch Ausrüstung aller Schiffe mit Ölfängern. (Chemiker-Ztg. 59. 475—76. 12/6. 1935. Hamburg.) MANZ.

**Imhoff**, *Übersicht über die Abwasserreinigung in den Vereinigten Staaten*. (Gesundheitsing. 58. 267—72. 4/5. 1935. Essen.) MANZ.

**H. Pilwat**, *Ein Vergleich der Winklerschen und der Alsterbergschen Sauerstoffbestimmungsmethode in Bachwasser, Seewasser und einige Versuche mit destilliertem Wasser*. Die WINKLERSCHE Methode der O-Best. ist bei Seewasser grundsätzlich, bei

Süßwasser, sofern keine stärkere Verunreinigung durch organ. Stoffe vorliegt, dem Verf. nach ALSTERBERG vorzuziehen, weil sie einfacher zu handhaben ist u. besser übereinstimmende Werte liefert. (Angew. Chem. 48. 338—39. 8/6. 1935. Königsberg, Pr. Univ.)

**Raymond Buydens**, *Ermittlung der Menge und der Art der organischen Stoffe im Trinkwasser*. Ein Unterschied zwischen dem  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch in alkal. u. dem in saurer Lsg. läßt nicht mit Sicherheit auf verdächtige organ. Stoffe tier. Ursprungs schließen. Allen  $\text{KMnO}_4$ -Verf. ist das folgende vorzuziehen: 100 cem W., 5 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,3) u. 10 cem 0,01-n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. auf freier Flamme binnen 5 Min. zum Sieden erhitzen, 10 Min. kochen lassen. Während die  $\text{KMnO}_4$ -Verf. gerade die organ. Stoffe tier. Herkunft sehr wenig angreifen, reagiert Cl mit diesen nach folgendem Verf. sehr empfindlich; 100 cem Trinkwasser mit 20 cem eingestellter, 0,1-n. alkal.  $\text{NaOCl}$ -Lsg. binnen 5 Min. zum Sieden erhitzen u. 10 Min. kochen, k. 2 cem  $10\%_{\text{ig}}$ . KJ-Lsg. u. 10 cem  $\text{HCl}$  (D. 1,2) zusetzen, mit 0,02-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. titrieren; Indicator:  $0,1\%_{\text{ig}}$ .  $96\%_{\text{ig}}$ . alkoh.  $\alpha$ -Naphthoflavonlsg. bis zur Blaufärbung zugetropft, Endpunkt rosa. Bei Verunreinigung mit organ. Stoffen pflanzlichen Ursprungs ist der wie oben ermittelte  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch > der Cl-Verbrauch, bei solchen tier. Ursprungs, außer Jauche, umgekehrt. (J. Pharmac. Belgique 17. 343—47. 359—62. 12/5. 1935. Bruxelles, Compagnie intercommunale des eaux.)

DEGNER.

## V. Anorganische Industrie.

**W. A. Damon**, *Neuere Bestrebungen in der Schwefelsäurefabrikation*. Zusammenfassender Vortrag. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 11. 95—98. März 1935.) R. K. MÜ.

**Georges E. Beavers**, *Schwefelsäure aus Konvertergasen*. Angaben über die Schwankungen im  $\text{SO}_2$ -Geh. der Konvertergase u. die Möglichkeit des Ausgleichs. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 106. 151—52. 1933. Copperhill, Tenn., Tennessee Copper Co.)

GOLDBACH.

—, *Gewinnung von Brom aus Seewasser. Beschreibung der Anlage der Ethyl-Dow Chemical Co.* (Chem. Age 32. 115—18. 9/2. 1935. — C. 1934. II. 1508. 1935. I. 2421.)

R. K. MÜLLER.

**S. Perelman** und **W. Rosler**, *Gipskonversion mittels Ammoniumcarbonatlösungen*. Unters. der optimalen technol. Bedingungen der  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Herst. aus Gips nach der Rk.:  $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Als das günstigste Verhältnis der Reagenzien hat sich ein  $5\%_{\text{ig}}$ . Gipsüberschuß erwiesen; die Umwandlung in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  beträgt dabei 92—93%, die Bindung des  $\text{NH}_3$  zu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  96,98%. Eine  $40\%_{\text{ig}}$ .  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. ergibt eine  $40$ — $42\%_{\text{ig}}$ .  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. Zwecks Gewinnung eines grobkristallinen  $\text{CaCO}_3$  ist es notwendig, die Reagenzien gleichmäßig zuzuführen, die Temp. zwischen  $40$ — $60^\circ$  zu halten u. die Einw.-Zeit auf  $1,5$ — $2$  Stdn. auszudehnen. Die  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. enthält  $0,2$ — $0,25\%$  freies  $\text{NH}_3$ , das mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert wird. Der  $\text{CaCO}_3$ -Schlamm fällt, unter optimalen Rk.-Bedingungen, mit  $18$ — $20\%$   $\text{H}_2\text{O}$  aus. Beim Auswaschen des Schlammes im Gegenstrom genügen für Gips  $0,25$  Teile W., wobei im Schlamm etwa  $0,2\%$   $\text{NH}_3$  zurückbleiben. Der Schlamm kann zur Kalkung an Stelle von Naturkalk verwendet werden. (J. chem. Ind. [russ. Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 12. Nr. 1. 28—37. Jan. 1935.)

SCHÖNFELD.

**K. I. Sagwodskij** und **N. N. Postnikow**, *Kondensation des Phosphors aus phosphorhaltigen Gasen*. Erörterung des Prozesses der P-Kondensation bei der therm. Bearbeitung von natürlichen Phosphaten. Bewiesen wird die Möglichkeit einer über  $90\%$  betragenden Kondensation des P ohne Anwendung von W. oder Dampf. Verss. zur Verwertung des Elektrofilters für den Kondensationsvorgang. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 12. Nr. 1. 44—50. Jan. 1935.)

SCHÖNFELD.

**Louis V. Bender** und **Harold H. Goe**, *Die Herstellung von Arsentrioxyd in Anaconda*. Beschreibung der Fabrikanlagen. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 106. 324—28. 1933. Anaconda, Montana, Anaconda Reduction Works.)

GOLDBACH.

**Soc. d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine**, Frankreich, *Wasserstoffsperoxyd*. Zur Dest. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus dieses enthaltenden Lsgg., z. B. Persulfatlsgg., werden senkrecht, geneigt oder waagrecht angeordnete, sich kon. verengende, außen beheizte Rohre aus Pb verwendet. An der Eintrittsstelle der Lsg. ist die enge Stelle bei einem  $1$ — $3$  m langen Rohr z. B.  $1$  mm u. an der Austrittsstelle die breite Stelle etwa  $35$  mm im Durchmesser. Die Rohre

können auch aus einzelnen teleskopartig zusammengesetzten, sich allmählich verengenden Rohrteilen bestehen. (F. P. 779 338 vom 22/12. 1933, ausg. 2/4. 1935.) HO.

**Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., Deutschland, *Reinigen von Wasserstoffsperoxydlösungen*. Die Fällung mit  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  oder l. Sn-Verbb. wird in sauren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsgg. unter Einhalten von  $\text{pH}$ -Werten über 1,4 zweckmäßig höher als 2, z. B. 2—3,5, vorgenommen. Der zu reinigenden Lsg. werden z. B.  $\text{SnCl}_4$ - oder Na-Stannatlsgg. in Mengen entsprechend 20—400 mg Sn für 1 l zugesetzt, hierauf wird der erforderliche  $\text{pH}$ -Wert durch Zugabe von Säure, z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , eingestellt. Der vollständig ausgeschiedene Nd. wird dann abgetrennt. Je nach den vorhandenen Verunreinigungen kann auch noch der Zusatz von polyvalenten, nicht katalyt. wirkenden Ionen, z. B. Al- oder Ba-Ionen, zur vollständigen Ausfällung erforderlich werden. An 8 Vergleichsvers. wird die größere Haltbarkeit derart gereinigter  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsgg. gegenüber der schon bekannten Fällung mit Sn-Verbb. ohne Einhaltung bestimmter  $\text{pH}$ -Werte gezeigt. (Oe. P. 141 484 vom 5/2. 1934, ausg. 25/4. 1935. A. Prior. 6/2. 1933.) HOLZAMER.

**Gerlando Marullo**, Novara, Italien, *Herstellung von Schwefelsäure*. Das in einer Vorkammer durch Verbrennen von S in Ggw. von  $\text{O}_2$  sich bildende  $\text{SO}_2$  gelangt in einen Mischraum, dem weiterer Elektrolysauerstoff zugeführt wird, u. anschließend über einen Verdichtungsraum, in dem es aus annähernd konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die letzten Feuchtigkeitsreste entnimmt, in den Gloverturn. Von hier aus strömt das Gas im Gegenstrom durch eine Anzahl mit Füllkörpern beschieckter u. mit k.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  berieselter Türme unter Bldg. von mit  $\text{O}_2$  u. NO beladener  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. wird alsdann zwecks Umwandlung des NO in  $\text{NO}_2$  mittels eines Ventilators in den Oxydationsturm gedrückt. Dann beginnt der Kreislauf durch die Türme von neuem, während ein Teil der  $\text{NO}_2$ -haltigen Säure zu einem GAY-LUSSAC-Turm geleitet wird. (It. P. 272 311 vom 11/9. 1928.) SALZM.

**Albert Hloch**, Berlin-Adlershof, *Herstellung von Ammonsulfat* aus  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , W. u.  $\text{O}_2$ -haltigen Gasen, dad. gek., daß die gas- bzw. dampfförmigen Ausgangsstoffe bei hohem Überschuß an  $\text{O}_2$ -haltigen Gasen entweder bei Temp. unterhalb der Sublimationstemp. des  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  zusammengebracht u. hierauf in einem elektr. oder ähnlich wirkenden Filter auf Temp. oberhalb der  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Sublimationstemp. gebracht u. nach Abscheidung des Sulfats im Filter wieder abgekühlt werden u. so fort, oder daß die Ausgangsstoffe bei Temp. oberhalb der  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Sublimationstemp. zusammengebracht u. die dissoziierten Gase hierauf in ein elektr. oder ähnlich wirkendes Filter auf Temp. unterhalb der Sublimationstemp. des  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  gebracht u. die abgeschiedenen Rk.-Prodd. erneut auf Temp. oberhalb der  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -Sublimationstemp. erhitzt werden u. so fort. (D. R. P. 614 508 Kl. 12k vom 9/3. 1928, ausg. 11/6. 1935.) DREWS.

**Thaddäus Hobler**, Paris, *Gewinnung von Ammonnitrat* in Abänderung des Verf. gemäß Pat. 539642 bei Verarbeitung von mehr als 50%  $\text{HNO}_3$  enthaltender Salpetersäure, dad. gek., daß 1. die Säure der umlaufenden  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lauge unter Druck, gegebenenfalls in mehreren dicht aufeinanderfolgenden Stufen, zugeführt u. daß ein Teil der hierbei entstandenen Wärme auf die durch Luftbehandlung vorkonz. Lauge zwecks weiterer Einengung übertragen wird, wobei W. u. aus diesem entwickelter komprimierter Dampf als Wärmeüberträger durch Oberflächenwärmeübertragung dienen. — 2. die Zerstäubung der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lauge genügend hoch oberhalb der Säurezufuhrstelle erfolgt, um den an der Einführungsstelle der Säure erforderlichen Druck durch die hydrostat. Wrkg. der im Verbindungsrohr zwischen der Säurezufuhrungsstelle sowie der Zerstäubungsstelle befindlichen Lauge u. durch den Leitungswiderstand gegenüber der strömenden Lauge zu erzeugen. (D. R. P. 614 324 Kl. 12k vom 16/2. 1933, ausg. 6/6. 1935. Zus. zu D. R. P. 539 642; C. 1932. I. 431.) MAAS.

**N. V. Octrooien Maatschappij „Avtivit“**, Holland, *Kolloidale aktive Kohle*. Holzbalfälle, Lignit oder Torf werden mit wasserentziehenden Mitteln, wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{ZnCl}_2$ , bei 200—250° bei erhöhtem Druck unter Entfernung der flüchtigen Stoffe behandelt. Es entstehen hochakt. Kohlen, die sich in alkal. Lsgg. auflösen. Sie können auch durch Walzen in dichtere Form übergeführt werden. Der Ausgangsstoff u. die Aktivierungsmittel werden etwa in gleichen Gewichtsteilen angewendet. (F. P. 778 922 vom 26/9. 1934, ausg. 26/3. 1935.) HOLZAMER.

**Doherty Research Co.**, New York, übert. von: **Theodore P. Keller**, Elizabeth, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Ruß*. KW-stoffhaltige Gase oder Dämpfe werden in einer geschlossenen, h. u. isolierten Retorte unter Zuführung von Luft verbrannt. Es wird nur so wenig Luft zugeführt, daß das Verbrennungsgemisch 50—80% KW-stoffe

enthält. Eine besondere Vorr. ist näher beschrieben. (A. P. 1 999 541 vom 5/9. 1931, ausg. 30/4. 1935.)

NITZE.

**Soc. Française du Carbonalpha et de ses Dérivés**, Paris, *Herstellung von Ruß* durch therm. Zers. von CO-Gasen in Ggw. von Katalysatoren, z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 400 bis 500°. Das Verf. wird an Hand einer besonderen Vorr. näher beschrieben. (E. P. 427 896 vom 14/10. 1933, ausg. 23/5. 1935. F. Prior. 17/10. 1932.)

NITZE.

**United Carbon Co., V. St. A.**, *Ruß in Körnerform*. Ruß wird mit einer verdampfbaren Fl., z. B. W., angefeuchtet u. die Paste in Bahnen ausgewalzt. Die Bahnen werden dann in kleine Teile zerlegt u. diese hierauf mittels Luft bei höherer Temp., z. B. 260°, schnell getrocknet. Diese Rußkörner stauben beim Zerkleinern nicht u. lassen sich leicht im Kautschuk, in Wachs usw. verteilen. Die Vorr. ist näher beschrieben. (F. P. 779 681 vom 16/5. 1934, ausg. 10/4. 1935.)

HOLZAMER.

**Eric Dutt**, England, *Magnesiumhydroxyd aus Salzlauge*. Lauge aus Salzseen, insbesondere das W. von Sebklhas el Melah in Tunis, mit etwa 27° Bé Stärke u. etwa folgender Zus. 140 (g) MgCl<sub>2</sub>, 32 MgSO<sub>4</sub>, 13 KCl, 160 NaCl, 2,2 MgBr<sub>2</sub> u. 890 W. werden zunächst mit Ca(OH)<sub>2</sub> oder CaCO<sub>3</sub> zur Ausfällung eines Teiles des Mg u. Herst. einer Lsg. mit 185 g CaCl<sub>2</sub> auf 1 l behandelt. Nach Abtrennen des Nd. wird die Lsg. mit dem gleichen Vol. einer frischen Lauge versetzt. Die SO<sub>4</sub>-Ionen werden dann mittels l. Ca-Salze ausgefällt. Infolge der Konz. der Lsg. an CaCl<sub>2</sub> ist das CaSO<sub>4</sub> prakt. unl. Der Nd. wird entfernt u. die Lsg. mit Marmor-, Kalkstein-, Kreide- oder CaCO<sub>3</sub>-Pulver oder auch CaO bzw. Ca(OH)<sub>2</sub> zur Ausfällung von reinem MgCO<sub>3</sub> oder Mg(OH)<sub>2</sub> versetzt. (F. P. 779 967 vom 6/1. 1934, ausg. 17/4. 1935.)

HOLZAMER.

**Soc. Générale du Magnésium**, Frankreich, übert. von: **I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Leichtfiltrierbares Magnesiumhydroxyd*. Mg(OH)<sub>2</sub> wird aus MgCl<sub>2</sub>-Lsgg. mittels CaO oder gebranntem Dolomit in der Wärme in Ggw. von Alkali- oder Erdalkalinitraten, Alkalichloraten, insbesondere Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. gegebenenfalls geringen Mengen Borsäure oder deren Verb. ausgefällt. Beispiel: 800 kg CaO werden in einer Lsg. von 20 kg CaCl<sub>2</sub> u. 2 kg Na<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> in 350 l W. gelöscht. Die erhaltene M. wird feinst zerkleinert u. bei 95° in 3000 l CaCl<sub>2</sub>-Lsg. mit einer D. von 1,35 eingerührt. In diese h. Lsg. werden dann 4600 l MgCl<sub>2</sub>-Lsg. (D. 1,26) innerhalb eines Zeitraumes von 90 Min. gegeben. Nach 1-std. Rühren wird das kristallisierte Mg(OH)<sub>2</sub> filtriert u. gewaschen. (F. P. 780 141 vom 24/10. 1934, ausg. 19/4. 1935. D. Prior. 23/12. 1933.)

HOLZAMER.

[russ.] Leonid Alexejewitsch Smirnow, Die Fabrikation von flüssigem Chlor. Moskau: ONTI, Glaw. red. chim. lit-ry 1935. (II, 158 S.) Rbl. 1.60.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**Eugen Ryschkewitsch**, *Einstoffsysteme als Grundlage der wissenschaftlichen keramischen Forschung*. Vf. erörtert im allgemeinen u. an einzelnen Beispielen das Verh. feuerfester Einstoffsysteme vom kristallphysikal. Gesichtspunkt aus. Von den Erfahrungen der Metallographie ausgehend, daß geringe Zusätze von Fremdatomen bestimmter Größe das Zustandsgebiet einer Modifikation erweitern u. verengen können, gelingt es, die allotrope Umwandlung des ZrO<sub>2</sub> bei etwa 1000° durch Zusatz kleiner Mengen von MgO oder besser noch BeO, d. h. Stoffen mit kleinerem Mol.-Vol. als ZrO<sub>2</sub>, zu verlangsamen. Weiter wird die frühe Druckerweichung von Magnesitsteinen trotz ihres hohem F. erörtert, die durch Nachbrennen meist noch früher eintritt. Durch gute Ausbildg. der Periklaskristalle ist eine Druckerweichung durch eine Flächengleitung der Einkristalle zu erklären, die durch geringen Zusatz von Fremdxyden vermindert werden kann. Hierbei ist die Vorstellung möglich, daß durch Ausscheidung dieser Zusätze die Gleitung blockiert werden könnte. In Anlehnung an die Erkenntnisse in der Metallkunde wird die Verbesserung der mechan. Eigg. von gezogenen keram. Gegenständen im Vergleich mit gegossenen durch Annahme einer Textur (Walztextur) erklärt. (Ber. dtsch. keram. Ges. 16. 111—17. März 1935. Frankfurt a. M.) SCHUSTERIUS.

**J. W. Mellor**, *Über das Reißen und Abplatzen von Glasuren*. Der Vf. hat im Zusammenhang mit einem ausführlichen Literaturverzeichnis die Erfahrungen mehrerer Jahrzehnte auf diesem schwierigen Gebiet zusammengestellt. In 25 Kapiteln werden die einzelnen für die auftretenden Fehler in Frage kommenden Faktoren erörtert. Wärmeausdehnung, Elastizitätsmodul, Viscosität u. der Vorgang des Reißens einer Glasur werden allgemein besprochen. Haftfestigkeit, Zwischenschichtbildg. u. auftretende

Spannungen u. ihre Entstehung u. dann weiterhin der Einfluß einzelner Zusätze u. eine große Anzahl von technolog. Erfahrungen bei der Aufbereitung u. beim Brand einer Glasur werden ausführlich dargestellt. Insbesondere wird die Wrkg. des Zusatzes von Quarz auf die verschiedenen Eigg. einer Glasur gezeigt. Am Schluß werden die Prüfverf. bewertet. (Trans. ceram. Soc. 34. 1—112. Jan. 1935. Stoke-on-Trent, The Mellor Lab.)

SCHUSTERIUS.

**Oscar Knapp**, *Die Fortschritte der Glasindustrie im Jahre 1933*. (Vgl. C. 1935. I. 2424.) Übersicht über die Fortschritte auf den Gebieten der Gemengebereitung, Schmelzen u. Kühlung, Veredlung des Glases, Spezialgläser, Glaskeramik, Analyse des Glases u. seiner Rohmaterialien. (Glashütte 65. 79—82. 9/2. 1935.) RÖLL.

**W. T. Levitt**, *Moderne Aladine*. Übersicht über das Arbeitsgebiet der Lampen-glasbläseerei u. über die Herst. der einzelnen Artikel dieses Industriezweiges (Neonröhren, Christbaumschmuck, Thermometer, Ariometer, gläserne Modelle für naturkundlichen Unterricht, Glasaugen, Kunstgläser, chem. Apparateglas). (Bull. Amer. ceram. Soc. 13. 308—14. Nov. 1934. Corning, N. Y., Corning Glass Works.) RÖLL.

**Oscar Knapp**, *Die chemische Reaktion des Salpeters im Verlaufe der Glasbildung*. Nach einer Übersicht über die Literatur zu diesem Gegenstand berichtet Vf. über eigene Verss. Es wurde der Rk.-Verlauf in einem Gemenge von 12,9 g Sand, 3,63 g CaCO<sub>3</sub> u. 4,18 g KNO<sub>3</sub> festgestellt, indem das Gemenge auf Temp. von 300, 400° usw. bis 1400° gebracht u. 1 Stde. auf der betreffenden Temp. gehalten wurde. Danach wurde das Gemenge abgekühlt u. am Rk.-Prod. der CO<sub>2</sub>-Verlust, die Menge des Wasserlöslichen, der Geh. an NO<sub>2</sub> in letzteren, sowie im wasserunl. Teil Silicate, SiO<sub>2</sub> u. CaO bestimmt. Es ergab sich, daß bis 400° keine Rkk. auftreten. Bei 500° beginnt die Zers. des KNO<sub>3</sub>; bei 700° ist fast die Hälfte der stöchiometr. berechneten nitrosen Gase freigeworden. Bei 800° ist im Wasserlöslichen keine Spur von Nitrit mehr vorhanden. Die Verss. zeigen, daß KNO<sub>3</sub>, da es in Ggw. von glasbildenden Oxyden bei Temp. über 800° keine Gase abzugeben vermag, keine läuternde Wrkg. ausüben kann. (Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email 43. 227—29. 16/5. 1935. Budapest.) RÖLL.

**W. E. S. Turner**, *Studien über Verflüchtigungen aus dem Glase*. Trägt man für die Gläser Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> u. K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> die Beziehung zwischen Zus. u. Verdampfungsgeschwindigkeit des Alkali bzw. zwischen Alkaligeh. u. log des Verdampfungsverlustes kurvenmäßig auf, so zeigen die Kurven Knickpunkte, die ganzzahligen Mol-Verhältnissen von Alkali u. SiO<sub>2</sub> entsprechen u. somit die Existenz beständiger Silikate bei hohen Temp. wahrscheinlich machen. Analoge Verhältnisse zeigen sich auch bei dem System Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>. Die Unters. von techn. Gläsern Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> zeigte, daß die Verdampfungsverluste gänzlich auf der Na<sub>2</sub>O-Verdampfung beruhen. Für Erhitzungszeiten bis zu 200 Stdn. weichen die Kurven nicht wesentlich von einer Geraden ab. Die verdampfte Na<sub>2</sub>O-Menge ist abhängig von den Schmelzbedingungen, insbesondere von der Gestalt des Prüfgefäßes u. dem Abstand des Glasspiegels vom Tiegelrand. Der Gewichtsverlust techn. Gläser hängt ab von ihrem Geh. an Verunreinigungen, deren Gewichtsverluste zu der reinen Na<sub>2</sub>O-Verdampfung hinzukommen. Auch der W.-Dampfgeh. der Ofenatmosphäre wirkt auf den Na<sub>2</sub>O-Verlust ein, wahrscheinlich durch Bindung eines Teiles des Na<sub>2</sub>O als NaOH. (Glastechn. Ber. 12. 409—13. Dez. 1934. Sheffield, Univ., Dept. of Glass Technology.) RÖLL.

**A. W. Ssenin**, *Die Rolle von Selen und Arsenik bei der Entfärbung des Glases*. An Hand der Absorptionskurven von in Glas gel. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO u. Se zeigt Vf., daß die entfärbende Wrkg. des Se eine rein opt. ist. Die Fähigkeit des As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eine Überfärbung mit Se wieder rückgängig zu machen, beruht nicht auf der rein mechan. Oberflächenvergrößerung des Glases durch die Gasentw. des As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wodurch die Verdampfung des Se begünstigt werden könnte. Durch Einblasen von Dampf in das geschm. Glas konnte Vf. eine Se-Überfärbung nicht beseitigen. Auch eine Oxydation des Se durch As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu SeO<sub>2</sub> findet nicht statt. Bei der Herst. von Rosalinglas bildet sich die richtige Färbung erst bei Zusatz von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus, das das eingeführte Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> zu Se reduziert. Die Wrkg. des As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beruht darauf, daß es das Gleichgewicht  $Fe_2O_3 \rightleftharpoons FeO$  beeinflusst:  $2 Fe_2O_3 + As_2O_3 = 4 FeO + As_2O_5$ . Dadurch verschiebt sich die Absorption der Färbung des Glases nach Grün, wodurch eine bessere Kompensation mit der roten Se-Färbung zustande kommt. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] 1934. Nr. 8. 24—27. Aug.) RÖLL.

**P. P. Budnikow, S. A. Shicharewitsch und S. D. Lukowa**, *Über chemisch widerstandsfähige feuerfeste Materialien für Öfen für die Schwefelnatrium-Erzeugung*. (Vgl. C. 1934. I. 1541.) Die chem. Widerstandsfähigkeit der Schamottesteine gegen

den Angriff der Na<sub>2</sub>S-Schmelze nimmt zu mit dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. Auf die Festigkeit der Steine ist n. Brand, die Struktur (Abwesenheit von Rissen), Homogenität u. Dichtigkeit, sowie n. Geh. an Flußmitteln von Einfluß. Saure feuerfeste Massen (Dinassteine) steigern ihre Widerstandsfähigkeit mit der Dichtigkeit u. Abnahme der D. Ein schwarzer Dinasstein (95,69% SiO<sub>2</sub>, aus kristallin. Quarziten) war besonders resistent. Magnesit- u. Chromit-Magnesitsteine waren gegen die Na<sub>2</sub>S-Schmelze am widerstandsfähigsten. C-haltige Steine (untersucht wurde ein Prod. aus 80 Koks, 10,3 Teer, 8,0 Pech, 1,7 Erdölbitumen) zeigten befriedigende Resistenz. Für die Praxis sind Schamottesteine zu empfehlen mit nicht weniger als 40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nicht über 8% W.-Aufnahme, nicht unter 32 SK. Feuerfestigkeit; Deformation unter einem Druck von 2 kg/qcm. Erweichungsbeginn 1320°; nachträgliche Schwindung (1-std. Brand bei 1400°) nicht über 0,5% (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1363—78. 1934.) SCHÖNFELD.

**R. N. Golowaty und J. A. Smoljanitzki**, *Die Änderung der chemischen Zusammensetzung des Hochofenmaterials während des Betriebes*. Von den kälteren nach den heißeren Zonen des Hochofens ändert sich die chem. Zus. des Materials während des Betriebes wie folgt: Abnahme an SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. TiO<sub>2</sub>, Zunahme an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO u. CaO. Bei verschiedenen Materialien finden diese Änderungen in sehr verschiedenen Ausmaßen statt, in allen Fällen tritt eine erhebliche Änderung des Alkaliegehaltes ein, wobei die Verdampfung der Alkalien in der h. Zone u. ihre Lsg. in der Schlacke eine Hauptrolle spielt. (Trav. Radium Minerais radioact. [russ.: Trudy po Isutscheniju Radija i radioaktivnych Rud] 1934. Nr. 12. 21—25. Stalino.) R. K. MÜLLER.

**Günter Hammer und Lotte Schulz**, *Ursache rötlicher und anderer Verfärbungen in keramischen Massen, die sich durch einen zweiten Brand entfernen lassen*. Unterr. im Anschluß an BERDEL (C. 1935. I. 3180). Zur Deutung der in den früheren Mitteilungen beschriebenen rötlichen Färbungen an gebrannten Scherben wurden Verss. ausgeführt, aus denen hervorging, daß diese Anfärbung auf Fe-Chloride zurückzuführen ist, u. durch Red. in einen bräunlichgrauen Farbton übergeht. Bei etwa 1250° wurde die Farbe zerstört. (Ber. dtsh. keram. Ges. 16. 70—73. Febr. 1935. Bunzlau.) SCHUSTERIUS.

**B. W. Bagley**, *Zement*. Amerikan. Bericht. (U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Minerals Yearbook 1934. Statist. Appendix 1934. 65—92. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

**R. Pettenati**, *Schmelzzement*. Ein in einer von SIEMENS & HALSKE in Finnland neu errichteten Fabrik hergestellter Schmelzzement wird bzgl. Abbindezeit, Feinheit, Vol.-Konstanz u. Zug- u. Druckfestigkeit mit anderen Schmelzzementen verglichen. Das Herst.-Verf. u. die Einrichtung einer Schmelzzementfabrik wird beschrieben. (Ind. chimica 9. 1484—88. 1934.) R. K. MÜLLER.

**Ferrari**, „*Brownmillerit-Zement*“. Zemente, in denen das molare Verhältnis von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,64 ist, sind frei von binären Verb. der Tonerde u. des Eisens, sie enthalten das 4 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Solche Zemente kann man bei einem Silicatmodul von etwa 3 fast bis zur theoret. Grenze der Kalksättigung in der n. Fabrikation bringen, weil diese Mischungen leicht sintern. Der Brownmillerit schm. bei 1410°, die Schmelze ist dünnfl. u. wirkt als Lösungsm. für die übrigen Komponenten. Die mineral. Zus. derartiger Zemente ist günstig, da bei dem Fehlen freier Aluminate nur 3 CaO·SiO<sub>2</sub> neben dem 4 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auftreten kann. Infolge Fehlens des 3 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sollen die Brownmilleritzemente besser lagerfähig sein, sie zeigen Beständigkeit in aggressiven Wässern u. geringe Wärmeentw. beim Abbinden. (Tonind.-Ztg. 59. 533—34. 30/5. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

**Rudolf Tillmann**, *Zur Frage der Mahlfeinheit von Zement*. Die Korngrößenverteilung von 2 Zementen wird durch Auszählen u. Messen der mit Hilfe einer Mikroprojektionseinrichtung auf ein Geviertnetz vergrößert abgebildeten Zementkleinproben bestimmt. Unter Annahme der Kugelgestalt der Zementteilchen werden die gefundenen Durchmesser auf Zementmengen der einzelnen Körnungsgruppen umgerechnet. Der feiner gemahlene Zement zeigte einen um 6% größeren Anmachewasserbedarf, die Endfestigkeit sinkt dann etwas. Der Kornbereich 0—10 μ ist Träger der Anfangsfestigkeit u. der Schwindneigung des Zementes, die größeren Teilchen steigern nur die Nacherhärtung. (Mitt. techn. Versuchsamt 23. 23—27. 1934.) E. v. GRONOW.

**Alois Frank**, *Einfluß der Mahlfeinheit auf die Festigkeit der Portlandzemente im Lichte der Großzahlforschung*. (Zement 23. 619—25. 1934.) LESZYNSKI.

**A. Frank**, *Ermittlung der Normenfestigkeit von Portlandzementen aus den zweitägigen Festigkeitswerten unter Berücksichtigung ihrer Mahlfeinheit*. (Vgl. vorst. Ref.) (Zement 24. 379—81. 20/6. 1935.) LESZYNSKI.

**W. Watson** und **Q. L. Craddock**, *Das „falsche“ Abbinden von Portlandzement.* Steigt der  $\text{SO}_2$ -Geh. von Portlandzement über 1,4%, so besteht die Möglichkeit, daß der Zementmörtel schon wenige Min. nach dem Anmachen „anzieht“. An Hand der Literatur werden die für diese Erscheinung gegebenen Erklärungen zusammengestellt. Wahrscheinlich handelt es sich um eine gewisse Eigenfestigkeit des zu ca. 3% zugemahlten Gipses, der durch die Temp.-Steigerung in den Zementmühlen auf über 110° teilweise entwässert wird. (Cement, Cement Manuf. 8. 143—44. Juni 1935.) GRON.

**Otto Graf**, *Über Zement für Betonstraßen.* Die Erfahrungen beim Bau der Betonfahrdecken der Reichsautobahnen führten zu neuen Anforderungen an die Zemente u. zu neuen, über die bisherigen Normenvorschriften hinausgehenden Prüfverff. Hohe Biegefestigkeiten sind wegen der Verkehrslasten u. der im Vergleich zu anderen Betonbauwerken heftigen Abkühlung u. Erwärmung, sowie Quellung u. Schwindung notwendig. Der Zug- u. Biege widerstand von Betonkörpern wurde kleiner festgestellt während des Austrocknens, als wenn der Körper ganz feucht ist, weil Spannungen zwischen dem feuchten Kern u. der schrumpfenden Außenschicht auftreten. Die Biegezugfestigkeit von Betonbalken  $10 \times 15 \times 70$  cm sank bei der Einw. von Trockeneis auf die Zugzone von 55 auf 42 kg bei 8 Min. langer Einw., bei längerer Einw. stieg die Festigkeit jedoch wieder an. Wärmeausdehnungszahl u. Wärmeleitzahl der Betone hängen von der Natur des benutzten Zements ab. Die Normenprobe soll bei Straßenbauzementen durch den Biegevers. an  $4 \times 4 \times 16$ -cm-Prismen aus plast. Mörtel mit gemischtkörnigem Sand ergänzt werden. Es werden Beispiele von Festigkeitsprüfungen mitgeteilt, bei denen ein Verhältnis der Biegezugfestigkeiten von 2 Zementen wie 2:3 ermittelt wurde, deren Normenfestigkeiten aber gleich waren. Dieselben Prismen  $4 \times 4 \times 16$  cm, die für die Best. der Biegezugfestigkeit dienen, werden für die Schwindungsmessungen hergestellt. In die Enden der Prismen ist je ein Nirostift eingelassen; Längenänderungen werden mit Hilfe einer Meßuhr von CARL ZEISS in einem Gestell nach KAUFMANN bestimmt. Die Prismen erhärten die ersten 2 Tage an feuchter Luft, anschließend bis zum 7. Tag unter W. Die Länge der Prismen an diesem Zeitpunkt ist die „Nulllänge“, gegenüber der die Schwindung bei Austrocknung über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,33$ ) Luftfeuchtigkeit 60%, Temp. 17—20°) nach 21, 49, 83 u. 173 Tagen gemessen wird. Für 5 besonders gute Zemente wurden die folgenden Mittelwerte gefunden: Biegezugfestigkeit nach W.-Lagerung 67 kg/qcm, nach kombinierter Lagerung 71 kg/qcm, Druckfestigkeit nach ebenfalls 28 Tagen W.-Lagerung 356 kg/qcm, Schwindung nach 28 u. 56 Tagen —0,34 u. —0,55 mm/m. Mahlfeinheit Rückstand auf dem 4900-Maschensieb 10,3%. Die Analysen dieser 5 Zemente sind angegeben. Zemente, die einen Wert von etwa 1,2 oder darüber für das Verhältnis der Biegezugfestigkeit bei kombinierter Lagerung zu der bei W.-Lagerung ermittelten zeigen, haben hohes Schwindmaß u. sind für den Betonstraßenbau abzulehnen. Diese Erfahrung trifft für 23 von 25 untersuchten Zementen zu. Die Zus. der für Betonfahrbahndecken zugelassenen Zementmarken darf in Deutschland nur in bestimmten engen Grenzen im Vergleich zu einer Probeflieferung schwanken; so daß Gleichmäßigkeit des Prod. gewährleistet ist. Diese Grenzen der chem. Zus., Mahlfeinheit usw. werden für jeden Zement besonders vereinbart. (Zement 24. 347—51. 363—67. 13/6. 1935.) ELSNER v. GRONOW.

**Rudolf Dittrich**, *Aufbereitung von Straßenbeton — nach Gewicht oder nach Raummaß.* Bericht über Erfahrungen beim Reichsautobahnbau. Ein gleichmäßiger Zementgeh. im fertigen Beton ist nur durch Zuteilung der Zuschlagstoffe nach Gewicht, nicht aber nach Raummaß zu erzielen, weil das Raumgewicht des Kiessandes durch kleine Schwankungen des Wassergehaltes stark beeinflußt wird. (Betonstraße 10. 113—19. Juni 1935.) ELSNER v. GRONOW.

**A. S. Berkman** und **S. L. Margulis**, *Das Brennen von Gips.* Betriebstechn. Unters. des Wrkg.-Grades der Mühlen zum Mahlen des Rohgipses, der Separatoren für das Mahlgut u. der Brennöfen. Es wurde gefunden, daß am geeignetsten eine Vormahlung auf einer Hammermühle ist, worauf das Gut in einer Kugelmühle oder einem gewöhnlichen Mahlgang fein vermahlen wird. Zum Brennen eignen sich am besten die Öfen nach EHRSAM. Vff. geben das Schema eines projektierten Betriebes zum Brennen von Gips mit einer Tagesleistung von 8 t wieder. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] 10. Nr. 11. 15—19. Nov. 1934.) RÖLL.

**P. S. Filosofow** und **I. G. Jefimowa**, *Die Gasdurchlässigkeit von Baumaterialien.* Zwischen der Luftdurchlässigkeit von Baustoffen, der Probengröße u. dem Luftdruck besteht kein einfacher Zusammenhang. Die Prüfung der Luftdurchlässigkeit muß daher mit Standardproben u. Standarddruck ausgeführt werden. Holz ist parallel

der Faser erheblich luftdurchlässiger als senkrecht zur Faser. Allgemein sind trockene Stoffe luftdurchlässiger als feuchte. Aus der in 1 Stde. durchgehenden Gasmenge  $L$  vom Druck  $P$  (mm Wassersäule), der Dicke  $D$  u. Fläche  $S$  (m bzw. qm) des Probestücks u. der Zeit  $H$  (Stdn.) ergibt sich der Luftdurchlässigkeitskoeff.  $g$  bei Beachtung der obigen Verhältnisse nach  $g = L \cdot D / H \cdot P \cdot S$ . Vff. teilen Unters.-Ergebnisse an Holz, gewöhnlichen u. Silicatziegeln u. Zementproben (zweckmäßige Ausmaße:  $D = 0,02-0,025$ ,  $S = 0,01$ ) mit, Standarddruck  $P = 600$ . (Baumater. [russ.: Stroitelnye Materialy] 1934. Nr. 10. 41-46.)

R. K. MÜLLER.

**W. N. Welsowski**, *Einfacher Apparat zur Bestimmung des Volumengewichtes von festen Körpern (keramischen Scherben)*. Die Vorr. besteht aus einem erhöht aufgestellten Glasgefäß, in dessen Wandung 120 mm über dem Boden ein Überlaufrohr eingeschmolzen ist, das nach unten führt u. mit einem Hahn abgeschlossen ist. Unter dem Überlaufrohr steht eine Bürette von 50 ccm. Zur Best. der D. von koram. Gegenständen wird zunächst das Glasgefäß mit W. über das Überlaufrohr hinaus gefüllt, darauf durch den Hahn soviel W. abgelassen, bis das W. an einer bestimmten Marke steht; sodann wird der vorher gewogene Gegenstand in das Gefäß gelegt u. das W. wieder bis zu der Marke abgelassen. Die abgelassene Menge wird in der Bürette aufgefangen u. gemessen. Der Quotient Gewicht/W.-Menge ergibt die D. Poröse Körper läßt man sich vor dem Einlegen in das Gefäß mit W. vollsaugen. Der mittlere Fehler einer D.-Best. beträgt 0,02. (Ceramics and Glass [russ.: Keramika i Steklo] 10. Nr. 11. 20. Nov. 1934.)

RÖLL.

**Donald C. Paquet**, *Bestimmung des wahren Kalkwertes in Rohmassen und ähnlichen Stoffen. Analytisches Vorgehen*. (Cemento 7. 181-82. Mai 1935. — C. 1932. I. 2502.)

R. K. MÜLLER.

**S. S. Korol und W. M. Kalushskaja**, *Volumetrische Schnellbestimmung von SiO<sub>2</sub> in löslichen Gläsern*. SiO<sub>2</sub> kann in l. Gläsern durch Überführung in Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> u. Best. der nach  $\text{SiO}_2 + 6 \text{NaF} + 4 \text{HCl} = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$  verbrauchten HCl ermittelt werden. 2-2,5 g Glas werden im 250-ccm-Meßkolben mit k. W. verd. u. von dieser Lsg. 50 ccm in einem paraffinierten 300-ccm-Erlenmeyerkolben mit 0,5-n. HCl genau neutralisiert; dann werden 20 g KCl, 3 g NaF u. 40 ccm 0,5-n. HCl (genau abgemessen) zugegeben; nach 15-20 Min. Stehenlassen wird ein gleiches Vol. A. zugesetzt, 5-10 Min. stehen gelassen u. der HCl-Überschuß mit 0,5-n. NaOH zurücktitriert (Indicator Phenolrot); parallel wird ein Blindvers. durchgeführt. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß nach  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4 \text{NaOH} = 6 \text{NaF} + \text{Si(OH)}_4$  auch Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> einen Verbrauch an NaOH bedingt. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 908. 1934.)

R. K. MÜLLER.

**Carborundum Co.**, übert. von: **Arthur Hubbard Prey**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Schleifkörpern*. Der Schleifkörper ist mit Hilfe eines Oxyphosphatzementes auf eine mit einem Cu- o. dgl. Metallüberzug versehene Stahlwelle aufgekittet. Der Zement haftet auf Cu besser als auf Stahl. (Can. P. 346 651 vom 26/9. 1932, ausg. 11/12. 1934. A. Prior. 19/10. 1931.)

HOFFMANN.

**Carborundum Co.**, übert. von: **Raymond Calvin Benner, Walter Daniel Rossow**, Niagara Falls, und **Osborne Lebaron Mahmann**, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Schleifkörpern* aus einem Gemisch von Schleifkörnern, einem hitzehärtbaren Bindemittel u. einem Weichmachungsmittel für das Bindemittel, dad. gek., daß man die Schleifeigg. der Körper durch die Größe der Körner u. die Menge des Bindemittels oder durch die durch das Weichmachungsmittel bedingte verschiedene Festigkeit des Bindemittels abstuft. (Can. P. 336 109 vom 16/6. 1932, ausg. 3/10. 1933.)

SARRE.

**Werner Lampferhoff**, Zürich, *Nichtsplittende Glasplatte*. Als Bindemittel für den aus einem Cellulosederiv. oder einer mit Acetylcellulose bzw. paraffiniertem Nitrocelluloselack überzogenen Cellulosehydratfolie bestehenden Belag verwendet man die Lsg. einer Polyvinylverb. Die Vereinigung geschieht in der Wärme unter leichtem Druck. (Schwz. P. 174 583 vom 6/6. 1934, ausg. 1/4. 1935.)

SALZMANN.

**Duplate Corp.**, übert. von: **Fred B. Trace**, Natrona Heights, und **Russell G. Whittemore**, Brackenridge, Penn., V. St. A., *Verbundglas*. Der Glasverband wird 15 Min. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 130° u. einem Druck von 13 at behandelt, um das Bindemittel in geringer Tiefe herauszulösen bzw. zu zerstören. Die hierbei entstehenden Aussparungen sollen zur Aufnahme des wasserbeständigen Randkittes dienen. (A. P. 1910 072 vom 2/6. 1932, ausg. 23/5. 1933.)

SALZMANN.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, übert. von: **Reinhold Reichmann**, Berlin, *Herstellung von Werkzeugen aus reinem Aluminiumoxyd*. Feingemahlenes  $Al_2O_3$  wird mit einer verd. Säure angemacht, um es ohne Zusatz irgendeines Bindemittels verformbar zu machen. Die Formlinge werden in  $CO_2$ -freier Atmosphäre bei Temp. über  $1600^\circ$  gebrannt (vgl. auch D. R. P. 567 263; C. 1933. I. 1832). (Can. P. 331 901 vom 26/9. 1932, ausg. 18/4. 1933.)

HOFFMANN.

**Battelle Memorial Institute**, übert. von: **Clyde E. Williams** und **John D. Sullivan**, Columbus, O., V. St. A., *Herstellung einer feuerfesten Masse*. Dolomit wird mit Flußmitteln, wie  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  o. dgl., vermischt, worauf die Mischung auf die Feinheit eines 100-Maschensiebes zerkleinert wird. Dieses Mehl wird im Drehrohrofen zu Klinkern gebrannt. Die gemahlene Klinker ergeben einen in Ggw. von W. erhärtenden feuerfesten Zement. Dieser kann mit W. angemacht u. verformt werden; die Formlinge können bei  $2400^\circ F$  gebrannt werden. Die feuerfeste M. soll 5–11%  $SiO_2$  u. 0,5–15% Flußmittel enthalten. (A. P. 1994 377 vom 28/4. 1933, ausg. 12/3. 1935.)

HOFFMANN.

**William Russell**, London, England, *Trocknen von Zementrohmehl o. dgl. enthaltenden Schlämmen*. Der Schlamm wird auf die Oberfläche von kugelförmigen Körpern aufgebracht, die mit ihrem Überzug eine beheizte Trockenkammer durchlaufen. Die erhitzten Kugeln verlassen die Kammer wieder u. werden auf Sieben von der getrockneten Kruste befreit. (E. P. 423 934 vom 4/8. 1933, ausg. 14/3. 1935.)

HOFFMANN.

**Alfred Roemelt**, Bochum i. W., *Herstellung von Zement* u. ähnlichen Stoffen mit gleichzeitiger Einführung des Brennstaubes (I) u. des Rohmehls (II) in staubförmigem Zustand sowie der Verbrennungsluft in eine mit feuerfesten Stoffen ausgekleidete Sinterkammer, dad. gek., daß I. das II vor Eintritt in die Kammer teilweise entsäuert u. mit einer Temp. von  $900$ – $1000^\circ$  entweder mit dem I zusammen oder getrennt von diesem in die Sinterkammer eingeführt wird, wo dem Staub-Luftgemisch eine Drallbewegung erteilt wird; — 2. die Luft möglichst gleichmäßig über die Länge der Sinterkammer zugeführt wird; — 3. zwecks Temp.-Regelung u. Ausnutzung der durch die Sinterung (Silicatbldg.) entstehenden Wärme in die entsprechenden Zonen der Sinterkammer II zugeführt wird, das zweckmäßig vorgewärmt ist. — Weitere Ansprüche betreffen Maßnahmen zur Ausnutzung der Wärme sowie Vorr. zur Durchführung dieser Verff. (D. R. P. 613 777 Kl. 80 c vom 15/12. 1932, ausg. 27/5. 1935.)

HOFFMANN.

**Hubert Wagner**, Stuttgart, übert. von: **Rudolf Siemering**, Berlin-Charlottenburg, Deutschland, *Herstellung von Puzzolanzementen*. Bei der Herst. kalkreicher hydraul. Bindemittel wird die in den Zementklinkern noch vorhandene Wärme zum Brennen von Ton, der den Klinkern im rohen Zustande beigemischt wird, ausgenutzt. Das Gemisch von gebranntem Ton u. Zementklinkern wird gemahlen. (E. P. 424 614 vom 5/10. 1934 ausg. 21/3. 1935. D. Prior. 23/10. 1933.)

HOFFMANN.

**Best Brothers Keene's Cement Co.**, übert. von: **John C. Best** und **Frank Lee Marsh**, Medicine Lodge, Kans., V. St. A., *Herstellung von Keene's Zement*. Gips wird in einem Drehrohrofen bei Temp. von  $950$ – $1400^\circ F$  gebrannt. Die Höhe der Brenntemp. u. die Brennzeit beeinflussen die Abbindezeit des Prod. u. werden den gewünschten Eigg. desselben entsprechend eingestellt. (A. P. 1993 238 vom 9/3. 1932, ausg. 5/3. 1935.)

HOFFMANN.

**Josef Krebitz** und **Friedrich Mörtl**, Österreich, *Herstellung von Betonstraßendecken*. Auf die Straßenunterlage werden netzartig dünne Streifen aus Pappe, Jute oder biegsamem Metall, welche geteert sein können, aufgelegt. Die zwischen diesen Streifen befindlichen Hohlräume werden mit Beton ausgefüllt. (F. P. 778 083 vom 27/8. 1934, ausg. 8/3. 1935. Oe. Prior. 6/9. 1933.)

HOFFMANN.

**Certain-Teed Products Corp.**, New York, übert. von: **Michele Croce**, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Gipsmörtel*, bestehend aus mit W. angemachtem gebranntem Gips, dem geringe, unter 0,015% liegende Mengen einer l. Alkaliseife zur Erniedrigung der Oberflächenspannung zugesetzt sind. (A. P. 1995 963 vom 20/2. 1932, ausg. 26/3. 1935.)

HOFFMANN.

**Gotham Co. Ltd.** und **Cuthbert Leslie Haddon**, Nottingham, England, *Gipsmischung*, bestehend aus Gips u.  $\frac{1}{3}$ – $1\%$  Ca-Acetat als Abbindeverzögerungsmittel. Weitere derartige Mittel, wie CaO, können der M. zugesetzt werden. (E. P. 424 302 vom 15/2. 1934, ausg. 21/3. 1935.)

HOFFMANN.

**Rostone, Inc.**, übert. von: **Paul W. Jones**, La Fayette, Ind., V. St. A., *Steinartiger Baustoff*, bestehend aus einer Mischung aus 100 (Teilen) pulverisiertem Kalk-

stein, 20 Ca(OH)<sub>2</sub> u. 15 W. Die M. wird verformt u. in feuchter Atmosphäre 2 Stdn. lang auf 320° F erhitzt. (A. P. 1 992 488 vom 19/9. 1932, ausg. 26/2. 1935.) HOFFMANN.

**Marbello & Durus Ltd. und Frederick Mark Silvers Kent**, Birmingham, England, *Herstellung von Kunststeinplatten*. In einer Preßform wird eine Schicht, bestehend aus gefärbten Glasbrocken u. einem ähnlich gefärbten Zementmörtel, ausgebreitet. Diese Schicht wird mit einer zweiten aus verhältnismäßig wasserarmem Zementmörtel hinterfüllt. Die beiden Schichten werden zusammengepreßt, wobei die zweite das überschüssige W. der ersten absorbiert. Die geformte Platte wird aus der Form genommen u. nach dem Erhärten der M. auf der glashaltigen Seite geschliffen. (E. P. 423 901 vom 28/5. 1934, ausg. 7/3. 1935.) HOFFMANN.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**Jan Hampl**, *Über die moderne Superphosphatfabrikation*. Vortrag über das Verf. der OBERPHOS Co., Baltimore, u. seine Grundlagen. (Chem. Listy Vědu Průmysl 29. 27—29. 45—47. 15/2. 1935.) R. K. MÜLLER.

**B. Waeser**, *Die Herstellung von Superphosphat und Doppelsuperphosphat durch Aufschluß von Rohphosphaten (Phosphoriten) mittels Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure*. Zusammenfassende Darst. (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1934. Nr. 11. 24—28.) KLEVER.

**B. Waeser**, *Die Verarbeitung von Phosphorsäure auf Ammoniumphosphate*. (Vgl. vorst. Ref.) Kurze Beschreibung der techn. Verff. (Russ.-dtsh. Nachr. Wiss. Techn. [russ.: Russko-germanski Westnik Nauki i Techniki] 1934. Nr. 12. 25—27.) KLEVER.

**Lawrence M. White, John O. Hardesty und William H. Ross**, *Ammonisierung von Doppelsuperphosphat*. Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O absorbiert bei 25° 12,7%, bei 100° 16,2% NH<sub>3</sub> unter Druck im geschlossenen Kessel unter Bldg. von CaHPO<sub>4</sub> u. Monoammonphosphat, aus letzterem entsteht bei Steigerung der NH<sub>3</sub>-Konz. über 6,8% Diammonphosphat. CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O nimmt unter 40° kein NH<sub>3</sub> auf, bei höheren Temp. findet eine Ammonisierung unter Bldg. von Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> u. Diammonphosphat statt. Die Ammonisierung von Doppelsuperphosphat verläuft insofern anders als die von Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, als durch Nebenrkk. zwischen dem vorhandenen CaSO<sub>4</sub> u. gebildetem CaHPO<sub>4</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> entsteht. Bei der Ammonisierung von Doppelsuperphosphat entsteht reichlich Wärme, wodurch ca. 50° der gebundenen Feuchte verdampfen. Das h. ammonisierte Prod. muß schnell abgekühlt werden zwecks Vermeidung von NH<sub>3</sub>-Verlusten. Dabei nimmt es gleichzeitig eine gut streubare Form an. (Ind. Engng. Chem. 27. 562—67. Mai 1935. Washington [D. C.]) GRIMME.

**R. O. E. Davis, Walter Scholl und R. R. Miller**, *Ein hochstickstoffhaltiges Material zur Harnstoffgewinnung. — Ammonisierter Torf*. In mit NH<sub>3</sub> imprägniertem Torf findet bei der Lagerung unter bestimmten Verhältnissen aus dem NH<sub>3</sub> u. durch Abbau entstandener CO<sub>2</sub> eine Synthese von Harnstoff statt. Vff. haben diese Vorgänge eingehend studiert zwecks Festlegung der besten Rk.-Bedingungen — NH<sub>3</sub>- u. CO<sub>2</sub>-Konz., W. u. Temp. — Näheres durch die Tabellen des Originals. (Ind. Engng. Chem. 27. 69—71. Jan. 1935. Washington [D. C.]) GRIMME.

**H. J. Koch**, *Faktoren, welche die Wirksamkeit von Stickstoffdüngern im Boden beeinflussen*. Bericht über die Auswrg. von relativer Feuchtigkeit, Hygroskopizität u. Form der Düngemittel auf die Wrkg. Näheres durch die Tabellen des Originals. (J. South-Afric. chem. Inst. 17. 15—18. 1934.) GRIMME.

**Fr. Brüne**, *Zur Kalidüngung der Moorwiesen*. Im Durchschnitt zahlreicher Mooranalysen wurden folgende Zahlen für den K-Geh. der Bodentrockenmasse bzw. den K-Vorrat auf 1 ha in 20 cm starker Schicht gefunden: Hochmoor 0,05% u. 120 kg, Übergangsmoor 0,1% u. 360 kg, sowie Niedermoor 0,1% u. 500 kg, während bei an lehmigen oder tonigen Bestandteilen stark angereicherten Übergangsmoorproben die entsprechenden Zahlen 0,23—0,73% bzw. 3400—9100 kg waren. Ein langjähriger Hochmoorwiesendüngungsvers. zeigte, daß die Moorwiesen gegen eine unzureichende K-Düngung sehr viel empfindlicher waren als gegen eine vorübergehende Einschränkung der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Zufuhr, indem auf einer bis dahin mit K völlig ausreichend versorgten Wiese ein nur 3-jähriges Aussetzen der K-Düngung eine gänzliche Entwertung der früher guten Wiesenarbe zur Folge hatte. (Ernährg. d. Pflanze 31. 218—20. 15/6. 1935. Bremen, Moorvers.-Stat.) LUTHER.

**W. U. Behrens**, *Über die Wirkung der Nebensalze der Kalidünger*. Gefäßverss. mit 5 Böden ergaben, daß ein Boden vom 2., einer vom 3. u. einer vom 4. Vers.-Jahre ab

auch bei genügender Kalkung auf Mg-Düngung reagierten. Ferner wurden die Wrkgg. verschiedener K-Dünger in Gefäßverss. mit Dahlemer Boden miteinander verglichen. Hierbei schnitten bereits im 1. Vers.-Jahr die Düngemittel u. -kombinationen, die Mg enthielten, besser ab als die Mg-freien Dünger, u. im 2. u. 3. Vers.-Jahr trat die Überlegenheit ersterer noch stärker hervor. Kainit hatte eine Sonderwrkg., indem bei Kainitgaben entsprechend 1,2 g  $K_2O$  je Gefäß die Erträge infolge des hohen NaCl-Geh. etwas gedrückt wurden, während bei Gaben entsprechend 0,9 g  $K_2O$  keine Schädigungen auftraten. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **38**. 274—82. 1935. Berlin, Inst. f. Agrik.-Chemie u. Bakt. d. Landw. Hochsch.) LUTHER.

**F. Alten und G. Goeze**, *Untersuchungen über die Veränderungen der anatomischen Struktur des Halmes und ihre Beeinflussung durch Kalidüngung bei Hafer und Gerste*. Durch Erhöhung der K-Düngung konnte das Auftreten von Halmknickungen verringert werden. Die gesteigerte K-Düngung bewirkte bis zur höchsten angewandten Menge von 3000 mg je Gefäß eine eindeutige Verstärkung im anatom. Aufbau des Gersten- u. Haferhalmes. Die durch starke N- u. P-Gaben hervorgerufene Schwächung des Halmes konnte durch entsprechend höhere K-Gaben aufgehoben werden, wobei sich durch Verss. als günstigstes Nährstoffverhältnis ein solches von N:P:K wie 1:0,5:2 bzw. 1:1:3 ergab. (Ernährg. d. Pflanze **31**. 181—93. 15/5. 1935. Berlin-Lichterfelde, Landw. Vers.-Stat.) LUTHER.

**H. Kappen und P. Solberg**, *Weitere Versuche mit Hochofenschlacke*. (Vgl. v. STRÜNCK, C. 1934. II. 656 u. frühere, dort angegebene Reff.) Vegetationsverss. mit 4-fach gestaffelten Gaben von  $CaCO_3$  u. Hochofenschlacke auf einem stark sauren Boden zu Lein, Lupine u. Luzerne ergaben, daß die Schlacke dieselben Ertragssteigerungen bewirkte wie der Kalk, u. daß die ertragdrückende Wrkg. hoher Schlackegaben geringer als die von  $CaCO_3$  war. Die neutralisierende Wrkg. der Schlacke war etwas schwächer als die des äußerst feinverteilten gefällten Kalkes; ein Verh. der ersteren, das sich in den höheren Gaben als günstig für die Höhe der Erträge erwies. Die Steigerung der Nitrifikation von Ammonsulfat in mit Hochofenschlacke gedüngtem Boden war bei den niedrigen Zusätzen nur etwas geringer, bei den höheren dagegen deutlich stärker als die durch  $CaCO_3$  bewirkte. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **38**. 355—61. 1935. Bonn, Agrik.-chem. Inst. d. Univ.) LUTHER.

**C. W. G. Hetterschij**, *Die Verteilung der Phosphorsäure im Boden*. (Vgl. GISGER, C. 1933. II. 1239.) Die horizontale Verteilung der  $P_2O_5$  war bei Grasland sehr unregelmäßig; so wechselten z. B. bei einem Wiesenvers.-Feld die P- (wasserlösliche  $P_2O_5$ ) u. P-Citr.-Zahlen (in 1%ig. Citronensäure l.) auf verhältnismäßig engem Raume von 13—36, bzw. von 110—195, u. auf Weideland von 1—18,5 bzw. von 16—86. Der Geh. an ll.  $P_2O_5$  nahm mit zunehmender Tiefe stark ab, besonders bei Grasland infolge des Fehlens der ausgleichenden Wrkg. der Bodenbearbeitung. Bei diesem befand sich der größte Teil der ll.  $P_2O_5$  in der 0—5-cm-Schicht, bei Ackerland vor allem in der Krume (0—20 cm). Eine verabreichte  $P_2O_5$ -Düngung machte sich nur in der 0—5-cm-Schicht bemerkbar; nur selten trat auch eine Anreicherung der folgenden Schicht ein. Bei Einteilung in Schichten von 1 cm Dicke nahm der  $P_2O_5$ -Geh. auch in der 0—5-cm-Schicht mit zunehmender Tiefe ab, u. zwar in den oberen 2—3 cm weitaus am größten. Bei Grasland sollte die 0—5-cm-Schicht immer gesondert untersucht u. dabei die Grasnarbe bis zum Sieben in der Probe gelassen werden, da sonst ein Bild wie beim Untergrund erhalten wird. Die mittleren P- u. P-Citr.-Zahlen des in Schichten von 1 cm untersuchten Bodens waren stets höher als die einer Mischprobe von der ganzen Schicht, da die Bestandteile aus den verschiedenen Schichten der Mischprobe während des 24-std. Stehens u. Schüttelns miteinander reagierten u. durch Festlegung die  $P_2O_5$ -Löslichkeit beeinflussen. (Phosphorsäure **5**. 215—30. 1935. Groningen [Niederlande], Staatl. Landw. Vers.-Stat.) LUTHER.

**Eduard Rauterberg**, *Die nesterartige Verteilung der Phosphorsäure im Boden*. (Vgl. C. 1935. I. 3588.) Bei der Unters. der mit Super- u. Rhenaniaphosphat, Thomasmehl, Stalldünger u. Kainit gedüngten Teilstücke eines Dauerdüngungsverss. wurden  $P_2O_5$ -Nester im Boden festgestellt, die wahrscheinlich für die Nachwrkg. des Düngemittels von gewisser Bedeutung sind. Die Ergebnisse eines Vegetationsverss., bei dem die  $P_2O_5$  an verschiedenen Stellen im Topf verteilt wurde, wichen nicht allzu sehr voneinander ab; nur ein ziemlich tiefes Unterbringen hatte einen Minderertrag zur Folge. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **38**. 282—93. 1935. Kiel, Inst. f. Pflanzenbau an d. Univ.) LUTHER.

**H. Rheinwald**, *Die Aufnahme der Phosphorsäure aus verdünnten Lösungen durch die Pflanze*. Richtigstellung der GERLACH'schen Darst. (C. 1934. II. 4010) der v. WRANGELL'schen Verss. u. Anschauungen, da GERLACH die von v. WRANGELL mehrfach hervorgehobene grundlegende Anschauung von der Nachlieferung von  $P_2O_5$  an eine durch Entnahme seitens der Pflanzen verd. Bodenlsg. nicht berücksichtigt hat. (Phosphorsäure 5. 117—22. 1935. Landsberg [Warthe], Inst. f. Bodenkunde u. Pflanzenernährg.) LUTHER.

**Ernst Gustav Doerell**, *Phosphorsäuredüngung nach Rezepten oder auf Grund der Ergebnisse von Bodenuntersuchungen?* Umfangreiche Unterss. ergaben, daß in mehr als der Hälfte aller Fälle eine „Normalgabe“ den  $P_2O_5$ -Bedarf von Boden u. Pflanzen nicht gedeckt hatte, u. daß andererseits in trockenen u. nassen Jahren durch die auf Grund von Bodenunterss. vorgenommene Düngung im allgemeinen mit Ertragssteigerungen bis zu 20% gerechnet werden konnte. (Phosphorsäure 5. 246—54. 1935. Prag.) LUTHER.

**Heinrich Mehring**, *Die Phosphorsäure im Fischwasser*. Die Grundlage der Teichdüngung ist Kalk, aber auch K u. besonders  $P_2O_5$  müssen regelmäßig zugeführt werden. Letztere erhält sich auch im W. gel., da das Teichw. genug organ. Stoffe enthält, die die Ausscheidung von phosphorsaurem Kalk verhindern. Entweder können das Teichw. im Frühjahr oder der trocken gewordene Teichboden im Winter gedüngt werden. Hinweis auf die große Bedeutung der  $P_2O_5$  in der Abw.-Reinigung. (Superphosphat [Berlin] 11. 46—48. Apr. 1935. Breslau.) LUTHER.

**H. C. Doyne**, *Untersuchungen über tropische Böden*. Anwachsen des Säuregehaltes mit der Tiefe. Bei niger. Böden nimmt ganz allgemein der Säuregeh. mit der Tiefe zu. Als Ursache kommt die ständige Zers. organ. Substanz in Frage, die Zers.-Prodd. werden im weiteren Verlaufe durch starke Regengüsse tiefer geschlemmt. Auf jungen Böden kommt dazu auch noch eine chem. Wrkg. der in Verfall begriffenen Gesteinsmassen hinzu. (J. agric. Sci. 25. 192—97. April 1935. Nigeria.) GRIMME.

**A. W. R. Joachim**, *Untersuchungen über Ceylonböden*. I. *Moderne Methoden der Bodenkunde und -klassifikation und ihre Anwendung auf Ceylonböden*. Das einschlägige Schrifttum wird krit. besprochen. (Trop. Agriculturist 84. 196—208. April 1935.) GRIMME.

**I. D. Ssedletzki**, *Die kristallinische Struktur der Bodenkolloide und neue Daten über den Kationen- und Anionenaustausch im Boden*. Krit. Übersicht. (Chemisat. sozialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 1934. Nr. 12. 69—77.) SCHÖNFELD.

**F. N. Germanow**, *Agrochemisierung des Bodenabsorptionskomplexes*. Wiedergabe der Forschungen von GEDROITZ über den Bodenabsorptionskomplex, die Rolle der austauschfähigen Bodenkationen für das Pflanzenwachstum, die Rolle der Mikroorganismen usw. (Chemisat. sozialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistitscheskogo Semledelija] 1934. Nr. 12. 22—35.) SCHÖNFELD.

**D. H. Robinson**, *Chemikalien und Saatkeimung*. Sammelbericht über die Verwendung von Saatbeizen. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 20. 351—52. 5/6. 1935.) GRIMME.

**P. Benz**, *Standardisierung der Schädlingsbekämpfungsmittel? Obstbaumkarbolinum* ist eine Lsg. eines oder mehrerer Emulgatoren in Steinkohlenteeröl bei Gw. von W. Feste Stoffe dürfen weder in Suspension noch als Bodensatz vorhanden sein. Geh. an Teerölen mindestens 75%, u. zwar höchstens 15% saure, höchstens 5% bas. u. mindestens 55% neutrale Öle. Siedegrenzen des Teeröls: bis 200° höchstens 10%, über 250° mindestens 50%. Zur Wertbest. kommen in Frage: Alkalität, W.-Geh., D. u. Dest.-Verlauf, Stabilität der Emulsion, Benetzungsfähigkeit u. CaO-Beständigkeit. Eine Verdünnung 5:100 soll noch eine genügende Wirksamkeit ausüben. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 49. 204—20. 1935. Wädenswil.) GRIMME.

**W. Steer**, *Eine Nicotinbrühe gegen die Apfelsüßfliege*. Gegen *Hoplocampa testudinea* wird eine Brühe verwendet, die 0,05% Nicotin u. 0,5% Seife enthält. (Nature, London 133. 463. 1934. East Malling, Kent, East Malling Res. Station.) LINSER.

**Ray Hutson**, *Bekämpfung des Erdbeerblattrollers durch nichtgiftige Insekticide*. Verss. mit Derris- u. Pyrethrumpräparaten. Ganz allgemein wirken die Mittel besser als Stäube, weniger als fl. Spritzmittel. (J. econ. Entomol. 28. 388—90. April 1935. East Lansing [Michigan].) GRIMME.

**P. J. Chapman** und **R. W. Dean**, *Larvenabtötende Wirkung gewisser Spritzkombinationen gegen den Obstbaumblattroller*. Verss. mit As-, Nicotin- u. anderen Kompositionen. Am besten bewährten sich die mit Sommeröl hergestellten Mischungen.

- Beste Spritzzeit vor der Blüte. (J. econ. Entomol. 28. 376—79. April 1935. Geneva [N. Y.].) GRIMME.
- Neale F. Howard, Loyd W. Brannon und Horatio C. Mason, *Derris und andere Insekticide zur Bekämpfung des mexikanischen Bohnenkäfers*. Nach dem Ausfall der Verss. werden empfohlen Derrisstäube, Kryolith-Schwefelmischungen, Spritzungen mit Ba-Fluorsilicat, Mg-Arsenat, Phenothiazin, CuCN, nicht bewährt hatten sich Pyrethrum, Nießwurz, Na-Fluorsilicat, K-Hexafluoraluminat, Nicotin u. Anabasin. (J. econ. Entomol. 28. 444—48. April 1935.) GRIMME.
- Harry F. Dietz und E. E. Zeisert, *Der Wert gewisser anorganischer insekticider Stäube zur Bekämpfung von Gurkenkäfern*. (Vgl. C. 1934. II. 117.) Bericht über Verss. mit Ca-Arsenat + Gips, Ba-Fluorsilicat + Talkum, Mehl, Ton, CaO u. MgO, Mn-Arsenat + Gips u. Dolomitkalk. Näheres durch die Tabelle des Originals. (J. econ. Entomol. 28. 310—14. April 1935. Cleveland u. Wooster [Ohio].) GRIMME.
- George M. List und Leonard Sweetman, *Sammlung und Deutung von Angaben über den Wert von Nichtarseninsekticiden zur Bekämpfung des Kohlwurms*. Bericht über vergleichende Verss. nach der „Students“-Methode mit Rotenon u. Pyrethrin einerseits, Pariser Grün andererseits. Näheres im Original. (J. econ. Entomol. 28. 293 bis 304. April 1935.) GRIMME.
- R. M. Jones, *Die Giftigkeit von Kohlensäure-Methylformiatmischungen gegen den Mehlkäfer (Tribolium confusum Duv.)*. Die Giftigkeit von CO<sub>2</sub> gegen den Mehlkäfer konnte bedeutend verstärkt werden durch geringe Beimischung von Methylformiat. Es genügt schon ein Zusatz von 5 mg/l. (J. econ. Entomol. 28. 475—85. April 1935.) GRIMME.
- R. N. McCulloch, *Bekämpfung der Schmeißfliege*. Waschungen mit lauwarmen, seifenhaltigen Na-Arsenitlsgg. waren von guter Wrkg. (Agric. Gaz. New South Wales 45. 673—74. 1934.) GRIMME.
- H. F. Barnes, *Mitteilungen über die Timoteegrasfliegen (Amaurosoma spp.)*. Beschreibung von Amaurosoma armillatum Zett. u. Amaurosoma flavipes Fall. u. ihrer Lebensbedingungen. Kräftigung des Graswuchses durch systemat. Düngung macht die Pflanzen widerstandsfähiger gegen die Schädlinge. (Ann. appl. Biol. 22. 259—66. Mai 1935. Harpenden [Herts.].) GRIMME.
- L. A. L. King, Agnes A. Meikle und A. Broadfoot, *Beobachtungen über die Timoteegrasfliege (Amaurosoma armillatum Zett.)*. Für die Bekämpfung des Schädlings kommen vor allem gute Bodenbearbeitung u. Spritzmittel (Naphthalinemulsionen) in Frage. (Ann. appl. Biol. 22. 267—78. Mai 1935. Glasgow.) GRIMME.
- Heinrich Kemper, *Bettwanzenbekämpfung*. Zur Bekämpfung der Bettwanzen eignen sich am besten gasförmige Mittel wie SO<sub>2</sub>, T-Gas u. HCN. Einzelheiten im Original. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. 27. 154—59. Mai 1935. Berlin-Dahlem.) GRIMME.
- N. I. Gorbunow, *Zur Frage der Untersuchung der Adsorptionsenergie der Kationen*. Proben von Tschernosemböden wurden getrennt mit Ca, Mg u. H<sup>+</sup> gesätt. Hierauf wurden sie mit NH<sub>4</sub>Cl-Lsgg. verschiedener Konz. (0,05—1-n.) behandelt. In der Lsg. wurden die verdrängten Kationen ermittelt u. ein Diagramm konstruiert, das die Abhängigkeit der Adsorption von der Konz. darstellt. Aus den erhaltenen Isothermen ergibt sich:  $1/ANH_4 = (K/A_\infty) \cdot (C_n/C_{NH_4}) + 1/a_\infty$ , worin  $ANH_4$  = adsorbierte NH<sub>4</sub>-Menge,  $C_n/C_{NH_4}$  = Verhältnis der Gleichgewichtskonz. des verdrängten Kations u. NH<sub>4</sub> ist. Wird ein zweiwertiges Kation verdrängt, so nimmt dieses Verhältnis die Form  $\sqrt{C_n/C_{NH_4}}$  an.  $A_\infty$  ist die Austauschkapazität des verdrängten Kations oder die maximale Kationmenge des absorbierenden Komplexes, welche am Austausch teilnimmt. Mit Hilfe des Diagramms wurde  $A_\infty$  bestimmt. Die nach den Isothermen ermittelte Austauschgröße ist geringer als die volle Kapazität, bestimmt durch erschöpfende Verdrängung der adsorbierten Kationen. Größte  $A_\infty$  zeigt Mg, d. h. die Festigkeit der Bindung mit dem Absorptionskomplex ist bei Mg geringer als bei Ca u. H<sup>+</sup>. Größte Adsorptionsenergie zeigt H<sup>+</sup>; nur  $1/4$  des H ist am Austausch beteiligt. Ca nimmt eine Mittelstellung ein. Die angegebene Formel ist auch bei gleichzeitiger Ggw. mehrerer Kationen im Boden anwendbar. (Chemisat. socialist. Agric. [russ.: Chimisazija ssozialistischeskogo Semledelija] 1934. Nr. 12. 61—64.) SCHÖNFELD.
- W. M. Shaw und W. H. Mac Intire, *Die Bestimmung absorbierter Basen durch Kochen mit Ammoniumchlorid und die Wichtigkeit der Methode zur Bodenuntersuchung*. 1. Schnellbest. der gesamten adsorbierten Basen. In einen 500-ccm-Dest.-Kolben gibt man 10 g Boden, 100 ccm neutrale n. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. u. 200 ccm

$NH_3$ -freies dest. W., überdest. von 200 ccm. Bei sauren Böden genügt diese Menge, bei hoch carbonathaltigen Böden gibt man 100 ccm W. zum Kolbeninhalt u. dest. abermals u. wiederholt diese Operation wenn nötig so oft, bis das Destillat höchstens noch 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure verbraucht. Kolbeninhalt durch Büchnertrichter filtrieren, mit 95%ig. A.  $NH_4Cl$ -frei waschen, in den Dest.-Kolben zurückgeben, mit einer wss. Suspension von  $MgO$  200 ccm überdest. in 5–10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure. Titrationswerte der  $NH_4Cl$ -Dest. u.  $MgO$ -Dest. zusammen in ccm ergeben in Milliäquivalenten (ME) nach Abzug des getrennt bestimmten Carbonat- $CO_2$ -Wertes u. des blinden Vers. den Geh. an austauschbaren Basen in 100 g Boden. — 2. Best. von absorbiertem u. austauschbarem  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  u.  $K_2O$ . 10 g Boden werden im 600-ccm-Becherglase mit 100 ccm n.  $NH_4Cl$ -Lsg. u. 200 ccm W. gemischt, nach Bedecken mit einem Uhrglas auf 100 ccm einkochen. Wiederholen dieser Operation nach jeweiligem Zusatz von 100 ccm W., bis im Dampfraum mit hochempfindlichem Lackmuspapier oder besser noch mit Bromkresolblaupapier (Herst. s. Original) kein  $NH_3$  mehr nachweisbar ist. Dann noch einmal mit 200 ccm W. aufkochen. Ungel. abfiltrieren, achtmal mit je 20 ccm  $NH_4Cl$ -Lsg. auswaschen u. zum gewünschten Vol. auffüllen. In der Lsg. werden die Basen in üblicher Weise bestimmt. Bei  $CaCO_3$ -haltigen Böden muß eine  $CaO$ -Korrektur gemäß der für sich bestimmten  $CO_2$ -Menge angebracht werden. — 3. Best. des Basenaustauschvermögens. Kochen mit  $NH_4Cl$  wie bei 2, abkühlen, zugeben von 15 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $NH_4OH$  unter kräftigem Umrühren, 1 Stde. lang stehen lassen. Filtrieren durch Büchnerfilter, 10-mal auswaschen mit je 20 ccm neutraler n.  $NH_4Cl$ -Lsg., endlich  $NH_4Cl$ -frei waschen mit A. Filter + Inhalt mit 0,5 g  $MgO$ , in W. suspendiert, dest. u. Dest. mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $HCl$  titrieren. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $NH_4OH$  = 1 ME Basenaustauschvermögen für 100 g Boden. (Soil Sci. 39. 359–75. Mai 1935.) GRIMME.

A. Wilhelmj und K. H. Siemens, *Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration*. Zahlreiche Unterss. ergaben, daß zur  $P_2O_5$ -Best. in Böden, Düngemitteln u. Ernte-prodd. (Heu, Korn u. Stroh) an Stelle des gravimetr. Verf. nach v. LORENZ sehr gut auch das näher beschriebene BLAIR-SEUTHESche titimetr. Verf. angewendet werden kann, da es bei gleicher Genauigkeit große Arbeitersparnisse u. damit Geld- u. Zeit-gewinn ermöglicht. (Phosphorsäure 5. 362–73. 1935. Berlin-Dahlem.) LUTHER.

[russ.] Ssergei Ssemenowitsch Iljin, Die Düngung von Gemüsekulturen. Kasan: Tatgossisdad 1935. (231 S.) Rbl. 2.50.

Recherches sur la Fertilisation effectuées en 1934 par les stations agronomiques. Douai: A. Lunven 1935. (125 S.) 8°.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

H. C. Biggs, *Feuerfeste Stoffe in der Gießereitechnik*. Allgemeine Übersicht. (Foundry Trade J. 52. 351–52. 354. 23/5. 1935. Bonnybridge, Engl.) SCHIUS.

Bültmann, *Verfahren zur Beurteilung von Formsanden nach der Korngrößenverteilung*. Es werden Korngrößenverteilungskurven diskutiert. Die Ermittlung der vorherrschenden Korngröße u. des Spitzenwertes der Korngrößenverteilung, d. h. des prozentualen Anteiles der vorherrschenden Korngröße am Gesamtkorngewicht geben Zahlen für eine eindeutige Beurteilung von Formsanden. (Gießerei 22 (N. F. 8) 307–08. 21/6. 1935. Berlin.) SCHUSTERIUS.

W. M. Kudrjawzew und B. M. Dawydow, *Graues Roheisen und seine Warmbehandlung*. Graues Roheisen mit einem Gefüge aus Graphit, Ferrit u. Perlit oder nur aus Ferrit u. Graphit wird hinsichtlich der mechan. Eigg. durch eine normalisierende Warmbehandlung verbessert. Durch die Warmbehandlung steigt der Geh. an gebundenem Perlit-C u. hierdurch auch die Härte des Werkstoffes. An aus Roheisen hergestellten Kolbenringen werden durch die Warmbehandlung die elast. Eigg. sowie die Schlag- u. Zerreißeigenschaften erhöht. Bei Proben mit starkem Querschnitt wird ein gleichmäßiges Gefüge erzielt. Während die mechan. Eigg. nach einer vorangegangenen Kaltbearbeitung der Roheisenproben sowie nach der Warmbehandlung befriedigten, waren Gegenstände mit oxyd. Gußkrusten, die nicht an der Oberfläche k. bearbeitet (abgefräst) wurden, in bezug auf die mechan. Eigg. unbefriedigend. (Metallurg [russ.: Metallurg] 9. Nr. 9. 78–85. 1934.) HOCHSTEIN.

John W. Bolton, *Graues Gußeisen*. II. (I. vgl. C. 1935. II. 1082.) Vf. bespricht die allgemeinen Richtlinien für die Aufstellung von Zustandsschaubildern der Zwei-

u. Dreistoffsysteme u. erläutert ausführlich das Fe-C-Gleichgewichtsdiagramm nach SAUVEUR, die Vorgänge bei der Erstarrung u. Abkühlung von Gußeisen u. die Entstehung des Graphits. (Foundry 63. Nr. 6. 22—23. 78. Juni 1935.) FRANKE.

**Albert Sauveur und Harry L. Anthony, Schmiedbare Gußstücke.** Erklärung des Vorganges der Graphitbildung, während der Verarbeitung von hoch C-haltigen (2,2—2,5%) Gußstücken. Freier Zementit graphitisiert nur oberhalb der krit. Temp.-Zone. Der C, der in austenit. Grundmasse oberhalb dieses Gebietes vorhanden ist, muß vor der Graphitbildung aus der festen Lsg. durch Bldg. von Perlit ausgeschieden werden. Dieser Vorgang verursacht jedoch eine kugelige Perlit-Zementitausbildung u. ist eine notwendige Vorstufe für die Graphitisierung. Durch geeignete Warmbehandlungen ist es nun möglich, Gußstücke mit verschiedener Grundmasse z. B. mit ferrit., perlit. oder sorbit. Charakter u. somit auch mit stark verschiedenen physikal. Eig. zu erhalten. Ferner kann auch der Werkstoff, um eine Grundmasse mit kugeligem Perlit zu erhalten, nach einem Ausglühen oberhalb des krit. Gebietes langsam bis auf ca. 650° abgekühlt u. entsprechend lange bei dieser Temp. gehalten werden, oder er wird von der hohen Glühtemp. abgeschreckt u. auf ca. 650° wieder erhitzt. Das Gußstück besitzt in diesem Zustand eine Zerreißeigenschaft von über 70 kg/qmm u. hat eine Dehnung von ca. 7%. Die Warmbehandlung zur Bldg. von kugeligem Perlit soll 40 Stdn. nicht überschreiten. (Trans. Amer. Soc. Metals 23. 409—30. Juni 1935.) HOCHSTEIN.

**Percy H. Wilson, Die Herstellung von gußeisernen Rohren, mit besonderer Berücksichtigung des Korrosionsschutzes.** Nach einem geschichtlichen Rückblick auf die Entw. der Herst. von gußeisernen Rohren wird das Schleuderverf. nach STANTON näher beschrieben u. der Vorgang der Korrosion an Rohrleitungen u. ihre Verhütung durch Schutzüberzüge behandelt u. auf die Anwendung von mechan. Blei-Rohrverbb. (STANTON-WILSON- bzw. STANTON-Verbb.) eingegangen. (Water and Water Engng. 37. 254—60. Mai 1935.) FRANKE.

**Einar Öhman, Korngröße und Stahlqualität.** Vortrag mit Diskussion: Methoden zur Best. der Austenitkorngröße; Härbarkeit des Stahles; Korngröße u. Kornwachstum; auf die Austenitkorngröße einwirkende Faktoren; Einfluß der Austenitkorngröße auf die Eig. des Stahles. (Jernkontorets Ann. 119. 143—74. 1935.) R. K. MÜLLER.

**J. S. Sechtschedrowitzki, Stoff- und Energiebilanz der Herstellung von Ferrosilicium.** Wärme-, Stoff- u. Energiebilanzen mit entsprechenden Schaubildern von der Herst. von 45- u. 73%ig. Ferrosilicium in einem 3-Phasen-Elektroofen mit einem Anschlußwert von 7800 kW in dem Werk Tscheljabinsk. (Metallurg [russ.: Metallurg] 9. Nr. 9. 86—98. 1934.) HOCHSTEIN.

**S. W. Malaschenko, Die säurebeständige Legierung Ferrosilid, ihre Eigenschaften und Gewinnung.** Als Vorteile für die Verwendung von Ferrosilid als säurebeständiger Werkstoff werden gegenüber keram. Materialien für den gleichen Verwendungszweck die große Beständigkeit, die gute Wärmeleitfähigkeit u. die Möglichkeit der Herst. von komplizierten Gegenständen durch Gießen angegeben. Es werden die Herst.-Bedingungen u. verschiedene Eig. von Ferrosilid untersucht. Die Korrosionsbeständigkeit besteht nach Ansicht des Vf. in der Bldg. einer SiO<sub>2</sub>-Oberflächenschutzschicht. Es werden die Ferrosilidlegierungen nach ihrer Beständigkeit in drei Gruppen unterteilt u. zwar in 1. Legierungen mit 10—13% Si, 1,2—0,7% C, 2. Legierungen mit 13 bis 15,5% Si, 0,7—0,4% C u. 3. Legierungen mit 15—18% Si, 0,4—0,2% C. Die Legierungen mit 16—18% Si sind gegen die meisten organ. Säuren beständig u. weisen hohe Widerstandsfähigkeit gegen HNO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf. Gegen Laugen sind sie unbeständig. Ihr F. liegt niedriger als der des Gußeisens. Die Schwindung beträgt ca. 0,7—1,6%. Das Schmelzen der Ferrosilidlegierungen darf nicht im Kupolofen wegen der Schwierigkeit des Einhaltens des C-Geh. in den gewünschten Grenzen u. zwecks Vermeidung von Gasaufnahme erfolgen. Am besten wird hierzu ein Flammofen mit Ölfeuerung verwendet. Als Rohstoffe zur Herst. der Ferrosilidlegierungen dienen Stahlschrott, Hämatit, Abfälle von Ferrosilid u. Ferrosilicium. Die Gießtemp. für den Abguß in Kokillen beträgt 1300—1500°. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyshlennosti] 15. 113—20. März 1935. Kiew, Wissenschaftl. Unters.-Institut für Maschinenbau.) HOCHSTEIN.

**Walter Tofaute, Alfred Sponheuer und Hubert Bennek, Umcandlungs-, Härtungs- und Anlaßvorgänge in Stählen mit Gehalten bis 1% C und bis 12% Cr.** Auf Grund von Verss. über den Einfluß des Cr auf die krit. Abkühlungsgeschwindigkeit, Durchhärtung u. Anlaßbeständigkeit werden je 5 Schnitte durch das Raumschaubild

Fe-Cr-C parallel zur Fe-Cr- und parallel zur Fe-C-Seite aufgestellt u. erörtert. Mit steigendem Cr-Geh. tritt eine Verlagerung der Umwandlungen zu höheren oder tieferen Temp. ein im Sinne einer Abschnürung des  $\gamma$ -Gebietes u. gleichzeitig auch eine Verminderung des Lösungsvermögens des  $\gamma$ -Eisens für C. Die zur Härtung erforderliche Abkühlungsgeschwindigkeit wird durch Cr-Zusatz beträchtlich herabgesetzt. Mit dem Auftreten des Sondercarbids  $(Cr, Fe)_7C_3$  muß bei den übereutektoid. Stählen, um höchste Härte zu erreichen, die Härtung von Temp. kurz unterhalb der Löslichkeitsfläche für das Sondercarbidgebieten vorgenommen werden. Die Durchhärtung wird mit steigendem Cr-Zusatz verbessert. Vollständige Durchhärtung bei einem Querschnitt von 60 mm ohne Überhitzungserscheinungen konnte jedoch nur bei Anwesenheit des erst bei höheren Temp. in Lsg. gehenden Sondercarbids  $(Cr, Fe)_7C_3$  erzielt werden. Bei den Stählen, die das  $(Cr, Fe)_7C_3$  enthalten, wurde eine erhöhte Anlaßbeständigkeit beobachtet, die wie bei den anderen sondercarbidgehaltigen Stählen auf eine Carbidabscheidung zurückzuführen ist. Mit steigender Abschrecktemp., also zunehmender Menge des gelösten Sondercarbids, nimmt die Anlaßbeständigkeit zu. Bei hohen Cr-Gehh. von etwa 5% u. mehr bleiben nach dem Abschrecken von sehr hohen Temp. größere Mengen Restaustenit zurück, die beim Anlassen oberhalb 500° zerfallen u. sich in einer zusätzlichen Erhöhung der Anlaßbeständigkeit bei erstmaligem Anlassen auswirken. Daneben wurde auch in den Stählen, die frei von Sondercarbidgebieten sind, ein den Martensitzerfall in geringem Maße verzögernder Einfluß des Cr festgestellt. (Arch. Eisenhüttenwes. 8. 499—506. Mai 1935. Essen.)

FRANKE.

**J. R. Vilella**, *Das Polieren und Ätzen von Eisen-Chrom- und Eisen-Chrom-Nickellegierungen*. Die Cr- u. Ni-Cr-Stähle werden nach ihrem Verh. zu verschiedenen Ätzlsgg. in 3 Gruppen eingeteilt: I. Stähle mit mehr als 0,5% C, II. Ferrit. Stähle, III. Austenit. Stähle. Ätzlsgg. sind vom Vf. 9 probiert: 1. 3 Teile Glycerin, 2 Vol.-Teile HCl, 1 Vol.-Teil HNO<sub>3</sub>, 2. kochende 10%ig. HCl (Ätzdauer 3—10 Sekunden), 3. 10 g Kaliumferriocyanid + 10 g KOH auf 100 ml W. (Carbide werden geschwärzt, Ätzdauer 7 bis 15 Sekunden), 4. 10 g FeCl<sub>3</sub>, 30 ml HCl u. 120 ml W. (mit Wollappen auftragen, Ätzdauer 3—10 Sekunden), 5. 4 g CuSO<sub>4</sub>, 20 ml HCl u. 20 ml W., 6. gesätt. Lsg. von FeCl<sub>3</sub> in HCl + einigen Tropfen HNO<sub>3</sub>, 7. 100 ml HCl, 7 g HgNO<sub>3</sub>, 100 ml W., 8. 2 Vol.-Teile Glycerin, 2 Vol.-Teile HCl, 1 Vol.-Teil HNO<sub>3</sub> (Wrkg. kann durch Zusatz von HCl oder 1 Vol.-Teil H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verstärkt werden), 9. 25 Vol.-Teile HCl, 5—50 Teile 10%ig. H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. — Für Gruppe I. sind die Ätzmittel 1.—4. geeignet. Vf. zieht Mittel 1. vor. Für Gruppe II. sind die Ätzmittel 1. (mit erhöhtem HCl-Geh.), 2., 4.—7. geeignet, Vf. zieht auch hier Nr. 1. vor. Gruppe III. wird zweckmäßig mit den Lsgg. Nr. 4., 5., 6., 8. u. 9. geätzt; Lsg. 8. wirkt langsam, verhindert also die Gefahr des Überätzens, Lsg. 4. greift besonders die Korngrenzen an, Lsg. färbt die einzelnen Körner unterschiedlich, Lsg. 9. wirkt sehr schnell u. gleichmäßig. — Hinweise auf Besonderheiten der Poliertechnik für Cr- u. Cr-Ni-Stähle. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 34. Part I. 193—204. 1934. Long Island City, N. Y., Union Carbide and Carbon Research Labs.)

GOLDBACH.

**Harry Arnfelt und A. Westgren**, *Der Krystallbau und die Zusammensetzung der intermediären Phase in Eisenwolfram- und Eisenmolybdänlegierungen*. Die Röntgenanalyse der intermediären Phasen von Fe-W- u. Fe-Mo-Legierungen ergibt: Bei Fe<sub>2</sub>W hat die Einheitszelle der hexagonalen Phase die Dimensionen  $a = 4,727 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,704 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,630$ , Atomzahl in der Elementarzelle (nach D. 13,0)  $12 = 8 \text{ Fe} + 4 \text{ W}$ , hiervon 2 Fe in 2 (a): 0 0 0; 0 0  $\frac{1}{2}$ ; 6 Fe in 6 (h):  $u \bar{u} \frac{1}{4}$ ;  $2 \bar{u}, \bar{u}, \frac{1}{4}$ ;  $u, 2u, \frac{1}{4}$ ;  $\bar{u}, u, \frac{3}{4}$ ;  $2u, u, \frac{3}{4}$ ;  $\bar{u}, 2 \bar{u}, \frac{3}{4}$ ; 4 W in 4 (f):  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, v$ ;  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, v + \frac{1}{2}$ ;  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, v$ ;  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - v$ ;  $u = \frac{1}{6}$ ;  $v = -0,067$ ; Raumgruppe  $D_{6h}^4$ . — Die gewöhnlich mit Fe<sub>3</sub>W<sub>2</sub> u. Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> bezeichneten Phasen sind rhomboedr.; das Elementarrhomboeder der Fe-gesätt. Fe-W-Phase hat eine Kante von 9,02 Å u. einen Winkel 30° 30,5'; analog für Fe-Mo-Phase 8,97 Å u. 30° 38,6'; in beiden Fällen sind 13 Atome in der Elementarzelle, so daß die Phasen als Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub> u. Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> zu formulieren sind; die Gruppierung ist: 1 Fe in 1 (a): 0 0 0; 6 Fe in 6 (h):  $u u v$ ;  $u v u$ ;  $v u u$ ;  $\bar{u} \bar{u} \bar{v}$ ;  $\bar{u} \bar{v} \bar{u}$ ;  $\bar{v} \bar{u} \bar{u}$ ;  $u = 0,09$ ;  $v = 0,59$ ; 2 W (Mo) in 2 (c)<sub>1</sub>:  $w, w, w_1$ ;  $\bar{w}, \bar{w}, \bar{w}_1$ ;  $w_1 = \frac{1}{6}$ ; 2 W (Mo) in 2 (c)<sub>2</sub>:  $w_2 w_2 w_2$ ;  $\bar{w}_2 \bar{w}_2 \bar{w}_2$ ;  $w_2 = 0,346$ ; 2 W (Mo) in 2 (c)<sub>3</sub>:  $w_3 w_3 w_3$ ;  $\bar{w}_3 \bar{w}_3 \bar{w}_3$ ;  $w_3 = 0,448$ ; Raumgruppe  $D_{3d}^5$ . — Techn. FeW mit ca. 85% W wird untersucht; es besteht aus Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub> u. W; demnach ist Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub> bei niedrigen Temp. nicht beständig, jedoch ist offenbar seine Zers.-Geschwindigkeit sehr gering. Dagegen blieben Vers., durch monatelanges Glühen von Fe-Mo-Legierungen auf 500 oder 700° eine andere intermediäre Phase als Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub> zu erhalten, ergebnislos. (Jernkontorets Ann. 119. 185—96. 1935.)

R. K. MÜLLER.

**E. A. Anderson und G. L. Werley**, *Der Einfluß unterschiedlicher Aluminiumgehalte auf die Festigkeit und Volumbeständigkeit der Zinkspritzgußlegierung A. S. T. M. Nr. XXIII*. Für die Legierung A. S. T. M. Nr. XXIII ist folgende vorläufige Normzus. angegeben: Cu 0,10%, Al 3,5—4,5%, Mg 0,03—0,08%, Fe maximal 0,1%, Rest Zn. Die Verss. wurden an Legierungen dieses Typs durchgeführt, wobei der Al-Geh. von 4,3—4,8 stieg. Die Proben wurden in gegossenem, künstlich u. natürlich gealtertem Zustand auf Zugfestigkeit, Dehnung u. Kerbzähigkeit, sowie auf Volumbeständigkeit untersucht. Die künstliche Alterung bestand in 1—10-tägiger Lagerung in Dampf von 95° mit anschließendem Glühen in trockener Luft ebenfalls bei 95°, die natürliche Alterung in Lagerung bei Zimmertemp. — Zur Erzielung optimaler Kerbzähigkeitswerte wurden folgende Al-Höchstgehh. festgestellt: Für den Gußzustand 4,7%, für die natürlich gealterten Proben 4,5, für die künstlich gealterten 4,4%. Auf die Zugfestigkeit hatten Unterschiede im Al-Geh. keinen Einfluß. Für die Dehnung gelten folgende Höchstgehh.: Gußzustand 4,4%, natürlich gealtert 4,5%, künstlich gealtert 4,5%. Die Volumbeständigkeit blieb bis zu 4,7% Al nahezu ungeändert. — Wegen der überragenden Bedeutung der Kerbzähigkeit für die prakt. Verwendung der Spritzgußteile wird ohne Rücksicht auf maximale Zugfestigkeit, die zweifellos bei noch höherem Al-Geh. erreicht wurde, eine obere Grenze des Al-Geh. bei 4,4 empfohlen. Die untere Grenze ist durch gießtechn. Erwägungen gegeben u. liegt bei 4,1%. (Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 34. Part I. 261—69. 1934. Palmerton, Pa., New Jersey Zinc Co., Research Division.)

GOLDBACH.

**Ernst Jänecke**, *Neue Zustandschaubilder für die Systeme Pb-Tl und Pb-Tl-Cd*. Ergänzung. Bei Berücksichtigung der Arbeit von ÖLANDER (C. 1934. II. 3082) ergeben sich für das Zustandschaubild Pb-Tl (vgl. C. 1934. II. 3554) geringe Änderungen, u. zwar ist das Trennungsgebiet der beiden Mischkristallarten, die früher für nur eine Art gehalten wurden, etwas weiter nach Pb (bis zu 55%) verschoben u. das Gebiet der als PbTl<sub>2</sub>-Mischkristalle bezeichneten einheitlichen festen Lsg. auch nach der Tl-Seite bis zu 10% Pb ausgedehnt. — Abbildung des geänderten Zustandschaubildes. — Vf. schließt sich nicht der Auffassung von ÖLANDER an, daß die Mischkristalle statt durch PbTl<sub>2</sub> durch die kub. kristallisierende Phase PbTl, charakterisiert seien. (Z. Metallkunde 27. 141. Juni 1935. Heidelberg.)

GOLDBACH.

**P. D. I. Honeyman**, *Das Flammofenschmelzen von Rohkonzentraten in der Hütte der International Smelting Co. in Miami, Arizona*. Beschreibung. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 106. 88—98. 1933. Miami, Arizona.)

GOLDBACH.

**C. S. Harloff und H. F. Johnson**, *Das Nicholssystem der elektrolytischen Kupferrefination*. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 106. 398—407. 1933. Laurel Hill, N. Y., Nichols Copper Co.)

GOLDBACH.

**Frederic Benard**, *Die elektrolytische Kupferrefination der Ontario Refining Company, Ltd., in Copper Cliff, Ontario*. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 106. 369—97. 1933.)

GOLDBACH.

**R. M. Murray**, *Die elektrolytische Kupfer-Refination in Mount Lyell, Tasmanien*. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 106. 408—16. 1933. Queenstown, Tasmania, The Mount Lyell Mining and Railway Co., Ltd.)

GOLDBACH.

**M. A. Mosher**, *Die Rückgewinnung edler und anderer Metalle bei der elektrolytischen Kupferrefination*. In vielen neubauten elektrolyt. Kupferrefinerien ist eine besondere Abteilung für die Verarbeitung des Elektrolytenschlammes vorgesehen, der sich während der Korrosion der Cu-Anoden in den Zellen ansammelt. Durch verbesserte Raffinationsmethoden ist es nicht nur möglich, Au u. Ag in marktfähiger Form aus dem Schlamm zu gewinnen, sondern auch Pt, Pd, Os u. Ir, in letzter Zeit sogar Te u. Se herzustellen. Die Behandlung des Schlammes geht nach folgendem Schema vor sich: 1. Nasse Behandlung zur Entfernung der größten Menge Cu u. Teile des As-, Se- u. Te-Geh. 2. Ofenrefination, wobei durch Flußmittel der Rest des Grundmetalls entfernt wird. 3. Elektrolyt. Scheidung von Ag u. Au. 4. Umschmelzen von Au u. Ag in marktfähige Formen. 5. Rückgewinnung u. Raffinierung der edleren Metalle. 6. Rückgewinnung u. Raffinierung von Se u. Te. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 106. 427—40. 1933. Perth Amboy, N. Y., Raritan Copper Works.)

GOLDBACH.

**O. W. Ellis**, *Besprechung der Arbeiten über Gase in Kupfer*. Ausführlicher Literaturbericht. (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 106. 487—514. 1933. Ontario Res. Foundat.)

GOLDBACH.

**Ch. Bernhoeft**, *Seigerungserscheinungen in gegossenen Messingbolzen und -barren*.

Brinellhärteprüfungen u. Schichtanalysen an Messingbolzen aus ungekühlter Kokille zeigten, daß der Cu-Geh. des Bolzenkopfes in der Mitte des Querschnitts am höchsten ist, in der Bolzenmitte am Außenrande am niedrigsten, im Bolzenfuß in der von Rand u. Mitte des Querschnitts gleich weit entfernten Zone am höchsten ist. Die Pb-Geh. u. die Härte nehmen nach der Mitte des Bolzenquerschnitts hin ab. — Unterss. an Walzplatten aus ungekühlter u. wassergekühlter Kokille ergeben an den mit Ammoniumpersulfat geätzten Proben ein stark eingestrahktes Gefüge. Der Cu-Geh. ist bei den Walzplatten aus beiden Kokillen in der mittleren Zone niedriger als am Rande. (Z. Metallkunde 27. 115—16. Mai 1935. Thun.) GOLDBACH.

**P. Erimescu**, *Die Aluminiumbasis Deutschlands*. Nach einem Überblick über die in Frage kommenden Rohstoffe einschließlich Elektrodenkohle u. Al-Schrott werden die wichtigsten Bauxitvorkk. u. die internationalen Verknüpfungen der Al-Industrie besprochen. (Metallbörse 25. 531. 562. 4/5. 1935. Freiberg, Lab. f. Aufbereitung.) R. K. MÜLLER.

**W. Guertler, P. Bergmann und A. Geutebrueck**, *Studie über die Säureaufschließbarkeit deutscher Tone unter verschiedenen Bedingungen*. Zwecks Auffindung von Verf. der Al-Darst. aus deutschen Rohstoffen wurde an mehreren deutschen Tonen die Löslichkeit von Tonerde in Abhängigkeit von der Glühtemp. u. Laugezeit untersucht. Dann wurden einige techn. Prozesse entwickelt u. ausprobiert. Es ergab sich, daß die Hauptmasse der Tonerde (in den meisten Fällen bis zu 100%) in Lsg. gebracht werden kann, wenn Glühtemp., Dauer u. Laugezeit genau auf die einzelne Tonsorte eingestellt ist. Die Glühdauer kann dabei recht kurz sein; die Laugezeit in sd. 20%ig. HCl schwankte bei den untersuchten Tonen zwischen  $\frac{1}{4}$  u. 8 Stdn. — Beim laboratoriummäßig durchgeführten HCl-Prozess betrug die Tonerdeausbeute 80%. (Metall u. Erz 32. 242—46. Juni 1935. Berlin, Inst. f. angewandte Metallkunde d. Techn. Hochsch.) GOLDBACH.

**H. Bohner**, *Die Aluminiumbetriebe der Vereinigte Aluminium-Werke Aktien-gesellschaft, Lautawerk*. Geschichtliche Entw. u. heutiger Aufbau der Al-Hütten. (Metall u. Erz 32. 246—48. Juni 1935. Bitterfeld.) GOLDBACH.

**P. Prior**, *Das Aluminiumwerk Bitterfeld*. Nach einer Einführung in die Entstehung der Bitterfelder Werke u. deren Aufgaben werden die jetzigen Anlagen (Umformeranlage, Elektrolysenhalle, Gießerei) u. die im Bau befindlichen Neuanlagen beschrieben. (Metall u. Erz 32. 248—52. Juni 1935. Frankfurt a. Main.) GOLDBACH.

**A. von Zeerleder**, *Das Aluminiumhüttenwerk Rheinfelden*. Nach einem geschichtlichen Abriß der Entw. der Aluminium-Industrie A.-G. wird das Kraftwerk u. das Al-Werk Rheinfelden beschrieben, wobei der Verbrauch an Material u. Energie, die Elektrolyse, der Rohmetallmischer, die Umschmelzöfen u. die Gießerei besondere Beachtung finden. (Metall u. Erz 32. 252—56. Juni 1935. Neuhausen.) GOLDBACH.

**Ivo Ubaldini und Giuseppe Mirri**, *Über die Analyse des Elektronmetalles*. Vff. untersuchen krit. die für die Best. der Komponenten von Elektron in Frage kommenden Analysemethoden u. geben einen Analysengang für die Best. von Zn, Al, Sn, Si, Cu u. Pb. 2 g Substanz werden tropfenweise mit HNO<sub>3</sub>, D. 1,2, versetzt (insgesamt 20 ccm) u. nach beendetem Angriff u. Verd. mit ca. 100 ccm h. W. auf dem Wasserbad stehen gelassen bis zum Absitzen des Nd. (SiO<sub>2</sub>, event. + SnO<sub>2</sub>); der Nd. wird gewogen u. mehrmals mit NH<sub>4</sub>Cl bis zu dessen Verschwinden erhitzt; die Differenz ergibt SnO<sub>2</sub>. Im Filtrat wird elektrolyt. Cu u. Pb bestimmt, dann mit 7—8 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die restliche Menge SiO<sub>2</sub> gefällt, auf dem Filter gesammelt u. gewogen. Die Fl. wird mit W. auf ca. 300 ccm verdünnt, mit 15—20 Tropfen 0,05%ig. Tropäolinlg. u. mit verd. NH<sub>4</sub>OH bis zum Beginn des Farbumschlags versetzt. Unter Erhitzen zum Kp. läßt man 10 Min. lang einen lebhaften H<sub>2</sub>S-Strom u. weitere 30 Min. einen langsameren H<sub>2</sub>S-Strom durch die Lsg. gehen (zuvor Zugabe von Papierschnitzeln). ZnS wird abfiltriert u. als ZnO gewogen. Aus dem Filtrat wird H<sub>2</sub>S ausgetrieben, man verd. wieder in einem 500-ccm-Becher auf das frühere Vol. u. verwendet 100 bzw. 200 ccm (je nach Al-Geh. > oder < 10%) für die Al-Best.: Verd. mit W. auf ca. 400 ccm, Erhitzen zum Sieden, Zusatz von 15—20 Tropfen 0,5%ig. alkoh. Bromthymolblaulsg. u. von verd. NH<sub>4</sub>OH bis zu beginnendem Umschlag (grünlichblau), Stehenlassen auf dem Wasserbad, Filtrieren, Waschen mit h., etwas NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> u. NH<sub>3</sub> enthaltendem W., Trocknen u. Wägen als Oxyd. — Für die Best. von Fe (jodometr. in salzsaurer Lsg. nach Fällung der Sulfide mit H<sub>2</sub>S u. Austreiben des H<sub>2</sub>S) u. für die Mn-Best. (colorimetr.) werden besondere Metallproben verwendet. (Ind. chimica 9. 1476—80. 1934. Mailand, T. H., Inst. f. techn. Chemie.) R. K. MÜLLER.

**R. Schmitt**, *Der Einfluß kleiner Magnesium- oder Zinküberschüsse auf die Aushärtbarkeit von Legierungen des Aluminiums mit MgZn<sub>2</sub>*. Al-Mg-Zn-Legierungen, die aus besonders reinen Ausgangsmaterialien erschmolzen waren, wurden in Form 1 cm dicker Scheiben bei der eutekt. Temp. des Systems Al-MgZn<sub>2</sub> (475°) 2 Stdn. lang geglüht, in W. abgelöscht u. bei Temp. von 90, 125, 150 u. 175° künstlich gealtert. Die Alterung wurde durch Brinellhärtemessungen verfolgt. — Alle Legierungen zeigten bei allen Anlaßtemp. einen schnellen Härteanstieg, der dann bei den meisten Legierungen bis 150° einen asymptot. Verlauf zur Zeitachse annimmt, bei 175° aber nach Erreichen eines Höchstwertes wieder abfällt. Dieser Abfall ist sehr ungleichmäßig u. deutet an, daß sich die Vergütung aus zwei Effekten zusammensetzt, die sich teilweise überlagern. — Der Vergleich der Legierungen, die auf dem quasibinären Schnitt liegen, mit Legierungen, die Zn- u. Mg-Überschuß aufweisen, ist wegen der Unsicherheit über die Lage der Löslichkeitsgrenzen des Al-Mischkristallgebiets schwer durchführbar. Bei den Legierungen auf dem quasibinären Schnitt steigen die Maximalhärten zwischen 6 u. 9% MgZn<sub>2</sub> von 106 bis 150 an, also pro 1% MgZn<sub>2</sub> um 15 Brinell-einheiten. Oberhalb 9% MgZn<sub>2</sub> beträgt diese Steigerung nur noch 6 Einheiten. Da mit steigendem MgZn<sub>2</sub>-Geh. die Sprödigkeit der Legierungen stark zunimmt, ist als obere Grenze für prakt. Zwecke 10% MgZn<sub>2</sub> zu empfehlen. — Die durch Auslagerung erzielten Härtesteigerungen von teilweise mehr als 50% ließen sich durch noch längere Anlaßdauer u. nach genauer abgestimmte Anlaßtemp. noch weiter treiben. — Über den Aushärtungsmechanismus können keine Aussagen gemacht werden. Offenbar ist aber der MgZn<sub>2</sub>-Effekt maßgeblich daran beteiligt. (Z. Metallkunde 27. 121—25. Juni 1935. Berlin, Inst. f. angewandte Metallkunde d. Techn. Hochsch.) GOLDBACH.

**Otto Kühle**, *Magnesiumgewinnung*. Wegen elektronegativen Potentials (—1,55 gegen die Normalwasserstoffelektrode) ist Mg-Herst. aus W.-Lsgg. unmöglich. Andererseits liegt das Temp.-Gebiet für die Red. des Oxyds (MgO + C = Mg + CO) weit über dem F. des Mg, u. die Kondensation der Metalldämpfe bereitet wegen der Rk. mit dem CO Schwierigkeiten. Prakt. kommt deshalb nur die Schmelzflußelektrolyse zur Anwendung. Wegen des unedlen Charakters des Mg ist Raffination erschwert, weshalb von sehr reinen Rohstoffen ausgegangen werden muß. Im einzelnen wird noch auf die histor. Entw. der Gewinnungsverf., auf die Behandlung der Rohstoffe, die Ausführung der Mg-Elektrolyse u. der Vakuumdest. eingegangen. (Metall u. Erz 32. 237—41. Juni 1935. Breslau.) GOLDBACH.

**W. Hessenbruch**, *Beryllium*. Es wird ein kurzer Überblick über Gewinnung u. Verwendung von Be gegeben, wobei besonders auf Rohberyll mit 11—12% BeO als dem wichtigsten Be-Erz hingewiesen u. auf die Be-Gewinnung durch Schmelzflußelektrolyse unterhalb u. oberhalb des F. von Be sowie durch Red.-Verf. eingegangen wird. Die physikal. u. chem. Eigg. von Be u. den wesentlichsten Be-Legierungen werden zusammengestellt u. die bisherigen Anwendungsgebiete u. die Prozentw. dargelegt. (Metall u. Erz 32. 234—37. Juni 1935. Hanau.) GOLDBACH.

**S. M. Jassjukewitsch und G. A. Chan**, *Versuch einer Flotation von Skoroditen*. Von den Vff. wurden Verss. über die Flotation von Skoroditen folgender Zus. ausgeführt: 2,72% As, 0,10% Sb, 0,17% PbO, 0,91% ZnO, 0,15% CuO, 9,02% FeO, 0,01% Bi, 7,85% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,60% CaO, 0,93% MgO, 69,49% SiO<sub>2</sub>, 0,57% S (zus.), 0,25% S (Sulfat), 4,3 g/t Au u. 12 g/t Ag. Bei der Trennung des Gutes in Sande u. Schlämme wird nach einer starken Agitation ein Ertrag von 64% an Sand mit 3,4 g/t Au u. 1,8% As, sowie von 36% an Schlamm mit 6,0 g/t Au u. 5,73% As erhalten. In dem Schlammanteil befinden sich demnach ca. 50% Au u. 63,6% As. Die Schwimmaufbereitung des Au-As-haltigen Konzentrats aus dem Schlamm ist ohne ergänzende Zerkleinerung möglich. Skorodit aus Schlämmen kann verhältnismäßig gut mit Natriumoleat (5 kg/t) sowie mit Zusatz von 1 kg/t gelöster Stärke, welche in Ätznatrium behandelt worden ist u. von 1 kg/t Natriumsilicat flotiert werden. Zur Verbesserung der Schaumbldg. wird noch etwas Fichtenöl zugegeben. (Nichteisenmetalle [russ.: Zwetnye Metally] 9. Nr. 7. 26—35. 1934. Anreicherungs-labor. von Minzwetmet-soloto.) HOCHSTEIN.

**F. J. Tromp und W. E. Schilz**, *Der Sauerstoffgehalt von Cyanidlösungen*. Unters. des Einflusses von Verunreinigungen auf die O<sub>2</sub>-Best. in Cyanidlsgg. nach der Pyrogallolmethode von WHITE. Wenn Kalk, Ca-, Fe-Salze oder Sulfite in der Lsg. vorhanden sind, führt die Best. zu falschen Resultaten. Bei der Unters. der Hydroxylitmethode zur O<sub>2</sub>-Best. in Cyanidlsg. nach WEINIG u. BOWEN konnten einige Verbesserungen vorgenommen werden. Folgende Verunreinigungen erschweren die Best.:

Cu-Salze, Ferricyanide, Mn-Salze, Fe-Verbb. Beschreibung eines neuen Verf. zur Entfernung des gel. O<sub>2</sub> aus der Lsg. u. seine anschließende Best. nach dem WINKLER-Verf. — Unterschiede im Sättigungsgrad konnten zwischen dest. u. Leitungswasser nicht festgestellt werden. Die Möglichkeit, daß Substanzen in der Lsg. die O<sub>2</sub>-Aufnahme physikal. verringern, wird erwogen. Die Cyanidlg. der NOURSE-Hütten ließ sich leicht mit Luft sättigen; die anders lautenden Ergebnisse von PRENTICE (vgl. C. 1934. II. 1010) müssen daher auf Fehlern seines Prüfverf. beruhen. Die Meinung von WEINIG u. BOWEN über die Verzögerung der Sättigung durch gel. H<sub>2</sub> wird nicht geteilt. Ebenso muß auf Grund der Vers.-Ergebnisse der Behauptung von PRENTICE entgegengetreten werden, daß eine KCN-Lsg. zur Erlangung maximalen Auflösungsvermögens 30,7 mg/l O<sub>2</sub> enthalten muß u. daß durch 1 Min. langes Einblasen von Preßluft (75 lbs.) in die Cyanidlg. die reduzierenden Substanzen entfernt werden. (J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa 35. 301—15. April 1935.) GOLDBACH.

F. G. Macdonald und H. R. Adam, *Der Zusatz von Bleisalzen bei der Cyanidbehandlung von Goldgerzen*. Leicht l. Pb-Salze (Acetate u. Nitrate) werden den Cyanidlgg. zugesetzt, um schädliche Beimengungen, wie l. Sulfide, niederzuschlagen u. um mit dem Zn ein Element Zn-Pb zu bilden, das auf die Abscheidung stärker einwirkt als Zn allein. — Über die Art des Zusetzens werden Angaben gemacht. Zweckmäßig wird das Pb zugesetzt, nachdem die Lsg. die Kläranlage passiert hat, da sonst die Gefahr besteht, daß bei Abscheidung von Pb Spuren kolloidaler Verunreinigungen mit abgeschieden werden, die auf die anschließende Filtration des Zn-Au-Schlammes ungünstig einwirken. (J. chem. metallurg. Min. Soc. South Africa 35. 315—18. April 1935.) GOLDBACH.

Gastone Guzzoni, *Neuere Fortschritte in der Metallographie*. Überblick über die Entw. der metallograph. Unters.-Methoden: Röntgenstrahlen,  $\gamma$ -Strahlen, Elektronenmikroskop zur Photographic mit Mesothor, polarisiertes Licht, Magnetsysteme zur Best. von Diskontinuitäten in Stählen. (Ind. meccan. 17. 387—95. Mai 1935.) R. K. MÜLLER.

F. Regler, *Über die Möglichkeit von Fehldeutungen in der Röntgendiaskopie bei Vernachlässigung der selektiven Absorption der Röntgenstrahlen*. Auf Grund theoret. Überlegungen u. experimenteller Beobachtungen wird gezeigt, daß die selektive Absorption der Röntgenstrahlung bei der Auswertung von Röntgendiagrammen sehr leicht zu Fehlschlüssen führen kann (Fehldeutungen bei der Best. von Dickenunterschieden bei gleichem Material; Fehlschlüsse auf Vorliegen von Material stärkerer Absorption) u. unbedingt berücksichtigt werden muß, falls eine K-Absorptionskante des zu durchstrahlenden Körpers im Wellenlängengebiet der techn. verwendbaren Röntgenstrahlung liegt. Besonders leicht können solche Fehldeutungen auftreten bei der Unters. von Metallen in Salzlsgg., die annähernd das gleiche Absorptionsvermögen besitzen wie das zu untersuchende Metall. — Es wird darauf hingewiesen, daß in den Fällen, in denen die selektive Absorption berücksichtigt werden muß, durch Verminderung der Röhrenspannung auch eine Verminderung des Kontrastes der Röntgenaufnahme auftreten kann. Durch Erhöhung der Röhrenspannung kann in diesen Fällen eine Kontrasterhöhung entstehen, die unter Umständen die Auffindung von Seigerungen ermöglicht, die bei anderen Spannungsverhältnissen nicht beobachtet werden können. (Physik. Z. 36. 530—35. 1/8. 1935. Wien, Vers.-Anstalt f. röntgentechn. Materialunters.) SKALIKS.

W. Tofaute, *Der Nachweis von Schweißfehlern im Röntgenbild und deren Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften*. Kurzer Bericht über die C. 1935. I. 1764 referierte Arbeit. (Techn. Mitt. Krupp 3. 125—27. Juni 1935.) SKALIKS.

M. Roß und A. Eichinger, *Festigkeit geschweißter Verbindungen*. Nach kurzem Eingehen auf das Fe-C-Zustandsschaubild, sowie auf die Abhängigkeit des Gefüges von der Abkühlungsgeschwindigkeit u. deren Einfluß auf die inneren Spannungen wird die Notwendigkeit des Vorwärmens des Werkstückes, das Nachglühen mit dem Brenner u. das Ausglühen des ganzen fertig geschweißten Stückes diskutiert. Weiter wird ausführlich auf die Prüfung der mechan. Eigg. der Schweißung eingegangen, wobei sich besonders die Feststellung der Ermüdungsfestigkeit mit verschiedener Vorspannung als besonders geeignete Methode erwiesen hat. Die Ergebnisse der seit 1927 an der E.M.P.A. durchgeführten Ermüdungsvers. in der Dauerbiegemaschine von AMSLER, Zug- u. Biegepulsatoren, System AMSLER, sowie Biege- u. Torsionsschwingungsmaschine SCHENKEScher Bauart werden erörtert. Auf Grund dieser Vers.-Ergebnisse wurden zwei Berechnungsweisen, eine genauere u. eine angenäherte, abgeleitet, von welchen sich die genauere auf die Theorie konstanter Gestaltsänderungsenergie u. die angenäherte auf die Spannungs- bzw. Schubspannungshypothese stützt. Anschließend werden die An-

forderungen an Schweißproben, die Prüfung der fertigen Werkstücke, die zulässigen Spannungen für den Hoch- u. Brückenbau, sowie den Kessel- u. Druckleitungsbau festgesetzt u. Erfahrungen bekannt gegeben. (Schweizer Arch. angew. Wiss. Techn. 1. 33—43. 77—86. Mai 1935.)

FRANKE.

**E. Höhn**, *Schrumpfung elektrisch geschweißter Nähte*. Da bei autogen, besonders aber bei elektr. geschweißten Nähten Schrumpfung, wie bei jedem gegossenem Metall, auftritt, die allgemein nach jeder Richtung orientiert ist, so untersucht Vf. diejenigen Richtungen genauer, die für elektr. geschweißte Nähte von Interesse sind; n. zur Naht u. längs derselben. Die Wrkg. der Längsschrumpfung besteht in Längsspannungen, die zum Teil recht gefährlich werden können, während sich aus der Wrkg. quer zur Naht Vorkrümmungen der zusammengeschweißten Eisenplatten ergeben, deren Größe vom Nahtprofil u. Vorgehen beim Schweißen abhängig sind. Vf. stellt die Profile u. Verff. fest, bei denen die geringsten Verkrümmungen vorkommen u. gibt einen Abriß aus der Technologie des Schweißens unter besonderer Berücksichtigung der Verff., die geeignet sind, Verkrümmungen zu vermindern. (Schweizer Arch. angew. Wiss. Techn. 1. 86—91. Mai 1935.)

FRANKE.

**Wendell Frederick Hess** und **Robert Lee Ringer jr.**, *Magnetische Eigenschaften von mittels Acetylen-Sauerstoffschweißung hergestellten Schweißungen*. Es wurden einige Fe-Si-Speziallegierungen mit 95,5—98,5% Fe u. 4,5—1,5% Si unter Anwendung handelsüblicher Elektroden mit 0,05—0,12% C bzw. 0,19% V bzw. 2,27% Ni, 0,22% V bzw. 0,46—4,35% Si nach dem Acetylen-Sauerstoff-, elektr. Lichtbogen- u. Arcatomschweißverf. geschweißt u. in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 1000° 2 Stdn. geglüht. Die Unters. der magnet. Eigg. der Schweißungen, die vor u. nach der Glühung durchgeführt wurde, ergab, daß die mit niedriggekohlten Elektroden hergestellten Schweißungen die besten magnet. Eigg. besaßen, wobei die mittels Acetylen-Sauerstoffschweißung ausgeführten Verb. den mittels elektr. Lichtbogenschweißung hergestellten hinsichtlich ihrer magnet. Eigg., besonders nach anschließender Glühung, überlegen waren. Auch bei der Anwendung des Arcatomschweißverf. konnten ähnliche günstige Ergebnisse festgestellt werden. Bei dem Gebrauch von Fe-Si-Spezialelektroden führten niedrigere Si-Zusätze zu einer Verbesserung der Permeabilität, besonders nach dem Ausglühen, im Gegensatz zu den höher Si-haltigen Elektroden, die ihrerseits wieder eine stärkere Verminderung des Hysteresisverlustes bewirkten als die schwächer legierten Elektroden. Die besten magnet. Eigg. wurden bei der Verwendung einer Elektrode mit ungefähr 2% Si erzielt, da in diesem Falle die Permeabilität nach dem Glühen den 4-fachen Betrag der Permeabilität in ungeglühtem Zustande erreichte. (Amer. Weld. Soc. J. 14. Nr. 6. 18—21. Juni 1935.)

FRANKE.

**R. W. Mitchell**, *Jüngste Fortschritte auf dem Gebiete der Metallreinigung*. (Vgl. C. 1935. II. 584.) Vortrag. (Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 22. Nr. 3. 15—26. März 1935.)

KUTZELNIGG.

**Samuel Field**, *Einige weitere elektrochemische Prinzipien, angewendet auf die Elektroabscheidung*. VII. Komplexsalze. (VI. vgl. C. 1935. II. 1248.) (Metal Ind., London 46. 389—90. 5/4. 1935.)

KUTZELNIGG.

**N. D. Birjukow** und **S. P. Makarjewa**, *Theorie und Praxis der Chromierung*. IV. *Der Einfluß der chemischen und physikalischen Faktoren auf die Niederschlagung des Chroms*. (III. vgl. C. 1935. II. 1248.) Es wurde ermittelt, daß bei der Red. von Cr<sub>3</sub> zu metall. Cr an der Oberfläche der Kathode ein elektrochem. Prozeß Cr<sub>6</sub> → Cr<sub>3</sub> → Cr<sub>2</sub> → Cr vor sich geht. Um Cr<sub>2</sub> vor der oxydierenden Wrkg. von CrO<sub>3</sub> zu schützen, wird eine intermediäre Schicht von l. Chromoxydsalzen benötigt, die zwischen der Kathodenoberfläche u. dem Elektrolyten zurückbleibt. Alle Faktoren, welche die Vergrößerung der Schutzschicht ermöglichen, erhöhen den %-Geh. des Ausbringens an metall. Cr. Es werden in der vorliegenden Arbeit alle Faktoren, die das Ausbringen an metall. Cr erhöhen, behandelt. Es wurde ferner eine Erklärung für eine period. auftretende Erscheinung (pulsation) des Stromes bei der Elektrolyse von CrO<sub>3</sub> gegeben. Alle Einflüsse der chem. u. physikal. Faktoren auf den Vorgang der elektrolyt. Red. von CrO<sub>3</sub> werden behandelt u. Ratschläge für die Praxis erteilt. Es wurden auch untersucht der Einfluß der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- u. CrO<sub>3</sub>-Konz., der Temp., die Bedeutung der Zus. des Elektrolyten u. die Möglichkeit, eine tiefere Cr-Schicht zu erhalten. Es wird die Frage der Möglichkeit der Niederschlagung von metall. Cr aus dreiwertigen Cr-Salzen behandelt. (Metal Ind. Herald [russ.: Westnik Metallopromyshlennosti] 14. Nr. 11. 145—52. 1934. Wissenschaftl. Unters.-Institut „Karpow“.)

HOCHSTEIN.

**J. L. Wertzman**, *Kontrolle der Qualität eines galvanostegischen Zinküberzuges*. Zur Prüfung von Zn-Überzügen empfiehlt Vf. die Entfernung des Zn-Überzuges durch Auftropfen ziemlich konz., z. B. 9-n., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei 1 Tropfen 30 Sek. zur Einw. gebracht, abgewaschen u. das Verf. so lange fortgesetzt wird, bis das Grundmetall erscheint; die bis dahin verbrauchte Tropfenzahl kann als Maß für die Stärke des Zn-Überzuges genommen werden. (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] **3**. 944—46. 1934.)  
R. K. MÜLLER.

**Wallace G. Imhoff**, *Die Bildung und Überwachung der Krystallflitter auf feuerverzinktem Eisen*. IV. (III. vgl. C. 1935. II. 1249.) Das Walzen u. die Wärmebehandlung des Grundmetalles sind von großem Einfluß auf die Ausbildg. der Krystallflitter. Im allgemeinen befördert eine raue Oberfläche die Bldg. von kleinen, eine glatte Oberfläche die von großen Flittern. An Hand von Abbildungen wird gezeigt, wie verschieden die Oberfläche nach den einzelnen Arbeitsgängen im Walzwerk beschaffen ist. (Metal Clean. Finish. **7**. 245—49. Mai 1935.)  
KUTZELNIGG.

**R. B. Mears und U. R. Evans**, *Die „Wahrscheinlichkeit“ der Korrosion*. (Vgl. C. 1935. I. 786.) Vff. befassen sich mit der durch Tropfen verursachten Korrosion u. bestimmen den Einfluß von 16 äußeren Faktoren auf die Wahrscheinlichkeit des Eintretens der Korrosion u. auf die Korrosionsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit, mit der die schon begonnene Korrosion fortschreitet. So wie O<sub>2</sub> wirken einige Inhibitoren (z. B. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) hemmend auf die Wahrscheinlichkeit u. fördernd auf die Geschwindigkeit. Durch vorheriges Einw. von O<sub>2</sub> wird die Wahrscheinlichkeit, daß bestimmte Fl. (0,07 m NaHCO<sub>3</sub>) angreifen, herabgesetzt. Vorangegangene Temp.-Erhöhung verringert die Wahrscheinlichkeit ebenfalls etwas, während Erhöhung der Vers.-Temp. die Wahrscheinlichkeit vergrößert, ähnlich wie die Ggw. von SO<sub>2</sub> in der Gasphase. CO<sub>2</sub> vergrößert die Wahrscheinlichkeit nicht merklich, erhöht aber die Geschwindigkeit. Bei zunehmendem KCl-Geh. nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, während die Geschwindigkeit erst zunimmt u. dann abfällt. Sind benachbarte korrodierte Stellen vorhanden, wird die Wahrscheinlichkeit der Korrosion vermindert (vgl. C. 1934. II. 1196). Weitere Verss. werden gemacht mit verschiedenen Tropfengrößen, verschiedenen Fe- u. Stahlsorten, verschiedenen Proben dest. W., verschiedenen Schleifmethoden, verschiedenen Reinigungsmethoden, verschiedenen geförmten Rißlinien, verschiedenen Anionen, verschiedenen Inhibitoren u. verschiedenen pH-Werten. Unter der Annahme, daß die Hemmung nur dann eintritt, wenn das in einer Pore eines Oxydfilms gebildete Korrosionsprod. in physikal. Kontakt mit dem Metall gefällt worden ist u. so die Einw. unterbindet, wird gezeigt, daß die zur Verhinderung der Korrosion notwendige O<sub>2</sub>-Konz. ein Maß für die größte Pore ist. Es ist ersichtlich, daß die Poren häufiger werden, wenn ihre Größe abnimmt, die Filmsubstanz hat also porösen Charakter (vgl. die entsprechende Schlußfolgerung für AgJ-Filme, C. 1929. II. 2293). (Trans. Faraday Soc. **31**. 527—42. März 1935. Cambridge, Univ., The Metallurgical Lab.)  
GAEDE.

**I. Stern und N. Nekrassow**, *Die Wirkung von Lokalelementen und der Änderung des elektrochemischen Potentials bei der Korrosion des Eisens*. (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **5**. 1366—79. 1934. — C. 1934. II. 2592; 1935. I. 2434.)  
R. K. MÜLLER.

**Franciszek Krochmal**, *Über die Korrosion des Zinks in Wasser in Gegenwart von Oxydationsmitteln*. I. *Vorversuche*. Die Korrosionsunterss. werden in zwei zueinander senkrecht stehenden Gefäßen ausgeführt, von denen das senkrechte (50 ccm) zur Aufnahme des zu prüfenden Zn-Blechtes dient, während in dem waagerechten Gefäß (70 ccm) die Sättigung des W. mit O<sub>2</sub> erfolgt. Die Ätzung der korrodierten Bleche wird mit 2-n. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. vorgenommen. Es werden Vorverss. mit verschiedenen O<sub>2</sub>-Sättigungstemp., einer Vers.-Temp. von 25° u. einer Behandlungsdauer von 24 Stdn. beschrieben; die Ergebnisse sind nicht nur von den Vers.-Bedingungen, sondern auch von der Struktur des Zn abhängig. (Roczniki Chem. **15**. 122—35. 1935. Posen, Univ., Inst. f. physikal. Chem.)  
R. K. MÜLLER.

**J. B. Blomberg und Norvel Douglas**, *Kabelmantelkorrosion — Ursache und Bekämpfung*. Vff. bringen eine ausführliche Beschreibung der Kabelmantelkorrosion, die sowohl durch Streuströme als durch örtliche Ströme verursacht wird. Zur Verhütung dieser Korrosion werden Gegenspannungen angelegt, so daß das Kabelsystem negativ gegen die Erde aufgeladen ist. Die entsprechenden Anlagen für das Fernkabel von St. Louis-Kansas City u. in Wichita, Kan., sind eingehend geschildert. (Electr,

Engng. 54. 382—87. April 1935. St. Louis, Mo. u. Kansas City, Mo, Southwestern Bell Tel. Co.)

GAEDE.

**W. R. van Wijk**, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Korrosion von Metallen*. Vf. entwickelt ein neues Verf. zum Nachweis von schwachen Korrosionsangriffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine äußerst dünne Schicht des zu untersuchenden Metalls (ungefähr  $8 \times 10^{-6}$  cm stark) im Hochvakuum auf eine Glasplatte niedergeschlagen wird u. die Dicke dieser Schicht vor u. nach dem Korrosionsangriff durch Best. der Lichtdurchlässigkeit der metallüberzogenen Platte gemessen wird. Eine Veränderung der Dicke der Metallschicht bis zu einem Atomdurchmesser ist einwandfrei festzustellen, doch genügt für die Praxis gewöhnlich die Feststellung von Dickenunterschieden bis höchstens 5 Atomdurchmessern. Die Herst. der Vers.-Platten, die Apparatur zur Best. der Lichtdurchlässigkeit u. deren Durchführung, die Berechnung der opt. Konstanten für dünne Metallschichten u. die prakt. Anwendung dieses Verf. zur Best. der Korrosion der Brennstoffpumpe einer Dieselmachine durch Gasöl werden beschrieben. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 7. 48—53. 15/1. 1935. Amsterdam, Bataafsche Petroleum Maatschappij.)

FRANKE.

**United Verde Copper Co.**, übert. von: **Oliver C. Ralston**, Clarkdale, Ariz., V. St. A., *Schaumswimmverfahren*. Die Sulfide von Cu, Zn u. Fe enthaltendem Erze werden in einer, z. B. mit CaO alkal. gemachten Trübe mit einem Alkali- oder Erdalkalimetallcyanid behandelt, worauf man die Lsg. abtrennt u. das so behandelte Gut flotiert. Durch die Vorbehandlung sollen Cu-Verbb., die sich durch Oxydation an der Luft auf den ZnS-Teilchen niedergeschlagen haben, gel. werden, so daß ein Aufschwimmen dieser Teilchen zusammen mit den Cu-Mineralien verhindert wird. (A. P. 1 995 817 vom 25/9. 1929, ausg. 26/3. 1935.)

GEISZLER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Charles L. Burdick**, Wilmington, Del., V. St. A., *Schaumswimmverfahren*. Als Schäumer bei der Flotation von sulfid. Pb-Zn-Erzen oder anderen Ausgangsstoffen dient eine O-haltige organ. Verb., z. B. ein O-haltiger KW-stoff, der durch Einw. von H<sub>2</sub> auf CO bei hohen Temp. u. Drucken in Ggw. eines Katalysators erhalten wurde. Solche Verbb., die z. B. nach dem im A. P. 1820417 (C. 1931. II. 3026) beschriebenen Verf. hergestellt werden können, müssen einen Kp. über 130°, vorzugsweise über 240°, besitzen. Die Zusätze haben den Vorteil, daß sie sich aus den wenig beständigen Schäumen leicht wiedergewinnen lassen. (A. P. 1 995 915 vom 26/2. 1932, ausg. 26/3. 1935.)

GEISZLER.

**John Mark Patek**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Schaumswimmverfahren* für oxyd. Erze. Der Erztrübe wird eine Säure, z. B. eine Mineralsäure oder Essig- oder Weinsäure, ferner ein verseifbarer Stoff, z. B. eine aus Fisch- oder Leinöl hergestellte Fettsäure, oder eine aliphat. oder cycl. Carbonsäure mit hohem Mol.-Gew., z. B. Ölsäure, sowie ein in W. unl. Keton, z. B. Isoamylphenylketon oder Dipropylketon, zugesetzt, worauf in üblicher Weise flotiert wird. Das Keton soll zusammen mit dem verseifbaren Stoff trotz des Säuregeh. der Trübe einen ausgezeichneten Schäumer bilden, so daß dabei sehr reiche Konzentrate bei hohem Ausbringen anfallen. Beim Flotieren von cassiterithaltigen Erzen wurde z. B. bei 96%<sub>ig</sub>. Ausbringen ein Konzentrat mit 60% Sn erhalten. (A. P. 2 000 350 vom 16/7. 1934, ausg. 7/5. 1935.)

GEISZ.

**E. O. E. Tydén**, Stockholm, Schweden, *Hochanreicherung von schon angereichertem Eisenerzaufbereitungsprodukt*. Das Prod. wird ohne oxydierende oder reduzierende Zusätze erhitzt, so daß infolge der verschiedenen therm. Ausdehnung des Erzes u. der Gangart eine Sprengwrkg. längs der Adhäsionsflächen von Erz u. Gangart eintritt. Hierauf wird das Prod. zerkleinert u. nach bekannter Methode erneut angereichert. (Schwed. P. 83 134 vom 24/9. 1930, ausg. 16/4. 1935.)

DREWS.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Georg Eger** und **Wilhelm Esmarch**, Berlin-Charlottenburg), *Schmelzen fein verteilter Metalle*, während sie sich in Bewegung befinden, unter Erhitzung auf induktivem Wege. Es werden Ströme so hoher Frequenz angewendet, daß die Teilchen während ihrer Bewegung in sich geschmolzen werden, ehe sie einander berühren. Das Verf. ist besonders zur Aufarbeitung von elektr. niedergeschlagenen Metallteilchen gedacht, die infolge ihrer Feinheit pyrophor sind u. sich daher nur mit großen Schwierigkeiten zu kompaktem Metall verarbeiten lassen. Man kann die Elektroden zum Niederschlagen der Metallteilchen aus Gasen oder Dämpfen im oberen Teil eines Ofenraums anordnen, dessen unterer Teil von einer Hochfrequenzspule umgeben ist u. dessen Boden als Herd zur Aufnahme des verflüssigten Metalls ausgebildet ist. Die Metallteilchen werden, während

sie den unteren Ofenteil durchschweben, geschmolzen. Die Größenordnung der Frequenzen beträgt das Vielfache der üblichen Hochfrequenz. (D. R. P. 614 284 Kl. 40a vom 23/2. 1933, ausg. 5/6. 1935.)  
GEISZLER.

**Mathias Fränkl**, Augsburg, *Erzverhüttung auf Roh- und Flußstahl* mit oder ohne gleichzeitige Gewinnung einer für die Portlandschmelzzementherst. geeigneten Schlacke im Schachtofen, dad. gek., daß einerseits durch Aufgabe von Brennstoff, Feinerzen u. einem Teil oder dem gesamten Kalkstein am Rand des Ofenschachtes u. andererseits durch Aufgabe von Stückerz, gegebenenfalls zusammen mit einem Teil des Kalksteins, in der Mitte des Ofenschachtes die vollständige Red. des in der Mitte des Schachtes aufgegebenen Stückerzes behindert wird, so daß durch den verbleibenden Oxydulgeh. derjenige Teil des Fe, der in der Randzone unter Si- u. C-Aufnahme entsteht, noch innerhalb des Ofens vorgefrischt u. anschließend schnellstens aus dem Schacht des Ofens abgeleitet wird, um gegebenenfalls außerhalb des Schachtofens durch Zumischen von fl. FeO in üblicher Weise nachgefrischt oder mit Desoxydationsmitteln behandelt zu werden. Der Kalkstein kann zusammen mit dem in der Randzone aufzugebenden Feinerz im gemeinsam brikkettierten Zustand in den Ofen eingebracht werden. — Bei koksbeschickten Hochöfen wird im Großbetrieb Fe-Erz unmittelbar auf Stahl verhüttet u. ein C-armen Rohstahl ausgebracht. (D. R. P. 611 696 Kl. 18a vom 4/2. 1934, ausg. 4/4. 1935.)  
HABEL.

**Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G.**, Höllriegelskreuth b. München, *Erzeugung von kalt erblasenem Roheisen in Holzkohlenhochöfen*. Der Wind wird auf mindestens doppelt so hohe Temp. erhitzt wie n. bei der Erzeugung k. erblasenen Roheisens. Gleichzeitig wird so viel hochehitztes Red.-Gas in das Hochofengestell eingeblasen, daß die Gastemp. vor den Formen nicht höher ist als bei der alleinigen Verwendung von Kaltwind. Die Gesamtmenge von Wind u. Einblasgas wird dabei so bemessen, daß der Wärmeinhalt der vom Gestell abziehenden Gase gerade ausreicht, um den Wärmebedarf des Schachtes zu decken. Aus dem Ofenwind kann der N ausgeschieden u. die Menge des einzublasehenden Red.-Gases um die Menge des ausgeschiedenen N vergrößert werden. — Beschickt man einen mit 370° Windtemp. betriebenen Hochofen mit 900° h. Wind u. Red.-Gas, so können ca. 45% der für Heizzwecke im Ofengestell benötigten Holzkohle eingespart u. durch Gicht- oder Generatorgas in den Wind- u. Gaserhitzern ersetzt werden. (Jugoslaw. P. 11 589 vom 21/5. 1934, ausg. 1/5. 1935. D. Prior. 23/5. 1933.)  
FUHST.

**British Cast Iron Research Association, Allan Leslie Norbury und Edwin Morgan**, Birmingham, *Herstellung von Gußeisen*. Dem Fe-Bad wird Ti oder ein Ti-haltiges Material zugesetzt u. dann das Ti oxydiert, u. zwar z. B. dadurch, daß ein oxydierendes Gas (Luft oder CO<sub>2</sub>) oder ein festes Oxydationsmittel (Carbonat oder Oxyd) in die Schmelze eingeführt wird. Man erhält ein graues Gußeisen mit feinen Graphitflocken oder ein weißes Gußeisen mit geringer Neigung zur Bldg. grauer Flecken. Zur Wiedervergrößerung der Graphitflocken kann nach der Oxydation H<sub>2</sub> oder eine H<sub>2</sub>-haltige Verb. (Dampf, KW-stoffe) durch das Bad geleitet werden. Falls das Bad zuviel H<sub>2</sub> aufgenommen hat, läßt man es abstehen oder leitet N<sub>2</sub>, Luft oder CO<sub>2</sub> durch. (E. P. 425 227 vom 9/9. 1933, ausg. 4/4. 1935.)  
HABEL.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Gußeisen*. Fe-Erz u. Red.-Kohle werden vorzugsweise kleinstückig durch einen Drehrohrofen in ein Fe-Bad eingebracht, dessen C-Geh. vorzugsweise ca. 2,8% beträgt u. annähernd so hoch ist, wie der für das Enderzeugnis gewünschte C-Geh. Durch Abziehen u. Erneuerung der Schlacke, gegebenenfalls in anderer Zus., werden der Red.-Vorgang u. die Badzus. geregelt. Die bei der Red. entstehenden h. Abgase, die hauptsächlich CO enthalten, werden im Gegenstrom mit der Beschickung im Drehrohrofen in Berührung gebracht u. so zur Vorwärmung u. Vorred. der Erze ausgenutzt. (F. P. 778 787 vom 24/8. 1934, ausg. 23/3. 1935.)  
HABEL.

**Hans Frauenknecht**, Italicen, *Schnellkohlung von geschmolzenem Gußeisen in Kupolöfen oder Gießpfannen*. Der Schmelze werden schwer brennbare, jedoch im geschmolzenen Gußeisen ll., C-reiche Verbb. zugesetzt; hierfür kann die ursprünglich in feinverteilter Zustand sich befindende Kohle durch Bindemittel zu Preßstücken gepreßt werden. Als Kohlungsmittel kann verwendet werden: Graphitpulver mit Melasse oder anderen organ. Klebstoffen, gewöhnliches Kohlepulver, Holzkohle, Petroleumkoks oder Holzmehl, welches zuvor durch Tränken in einer Sodalsg. feuerbeständig gemacht ist; als Bindemittel u. zur Verhinderung der Verbrennung der Kohleteilchen kann auch

eine alkal. Silicatlg. verwendet werden. — Der Abbrand an C ist gering. (F. P. 779 569 vom 11/10. 1934, ausg. 9/4. 1935. It. Prior. 23/10. 1933.) HABELL.

**Schoeller-Bleckmann Stahlwerke Akt.-Ges.**, Wien (Erfinder: **Bernhard Matuschka**, Ternitz), *Herstellung von Eisen oder Stahl im Siemens-Martinofen oder Elektrofen, insbesondere Hochfrequenzofen, als Endprodukt, Vorlegierung oder Grundstoff für Legierungen*. Das Raffinieren wird ohne Zusatz von Desoxydationsmitteln unter bestmöglichem Ausschluß von Luft mittels einer neutralen, prakt. nicht desoxydierenden Schlacke, Vakuums oder neutraler Atmosphäre mit Durchmischung des Bades u. bei möglichst hohen Temp. durchgeführt. Die den Luftabschluß bewirkende neutrale, prakt. nicht desoxydierende Schlacke enthält ihre Zähigkeit erhöhende Zusätze, wie Glas, u. ihren F. erniedrigende Zusätze, wie Kalk oder Magnesit. Auch bereits das Einschmelzen des Eisens oder Stahles erfolgt vorzugsweise unter bestmöglichem Ausschluß von Luft. Bei bas. Ofenzustellung besteht die verwendete Schlacke z. B. aus 1—50% (40%) Glas, 1—20% (10%) Fe-Oxyd, 1—5% (1%) Flußspat u. als Rest (49%) Kalk, bei saurer Zustellung z. B. aus 10—50% Glas, 5—20% Magnesit, 5—10% Kalk u. als Rest Quarz. — Es wird eine gute Desoxydation u. Entgasung erzielt. (Oe. P. 141 382 vom 26/2. 1930, ausg. 10/4. 1935.) HABELL.

**Electro Metallurgical Co.**, Amerika, *Spezialstähle mit 3,5—20% (vorzugsweise 3,5—7,5%) Cr, bis ca. 0,1% C, u. V in einer Menge, die unter 1% (vorzugsweise ca. das 5—10-fache des C-Geh.) beträgt*. — Der Stahl wird durch Erhitzen u. Abkühlen nicht hart u. besitzt bei höheren Temp. einen hohen Widerstand gegen Oxydation. (F. P. 779 628 vom 13/10. 1934, ausg. 19/4. 1935. A. Prior. 18/10. 1933.) HABELL.

**Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von sauerstoffarmem Stahl*. Der aus dem Ofen abgestochene Stahl wird in einen eine fl., saure Schlacke enthaltenden u. mit Bodenstopfen versehenen Durchlaufbehälter eingegossen, der zwischen Gießpfanne u. Kokille eingeschaltet ist. — Die bas. Frischschlacke eines auf bas. Futter erzeugten Stahles kann so vollkommen zurückgehalten werden, daß die Wrkg. der sauren Schlacke (Verringerung des O<sub>2</sub>-Geh.) nicht gestört wird. (F. P. 778 640 vom 21/9. 1934, ausg. 21/3. 1935. D. Prior. 20/11. 1933.) HABELL.

**Vereinigte Stahlwerke Akt.-Ges.**, Düsseldorf (Erfinder: **Carl Wallmann** und **Franz Nehl**, Mülheim), *Verwendung unlegierter Flußstähle mit einem Kupferzusatz von 0,2—1,5%*. Die Verwendung eines an sich bekannten unlegierten Flußstahles mit einem Cu-Zusatz von 0,2—1,5% für die Herst. von Gegenständen, die bei Temp. über 250° hohen mechan. Beanspruchungen ausgesetzt sind, u. bei denen Verformungen vermieden werden sollen. — Der Stahl besitzt bei den genannten Temp. hohe Streckgrenze u. Festigkeit. (D. R. P. 610 223 Kl. 18d vom 12/7. 1928, ausg. 6/3. 1935.) HABELL.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt (Erfinder: **Franz Noll**, Schönwalde, Strandbad, und **Fritz Walther**, Berlin-Spandau), *Herstellung kalt gereckter magnetisierbarer Bänder bzw. Drähte für Krarupleitungen oder Spulkerne*, besonders aus Fe-Ni-Legierungen mit Cu u. oder Mn-Zusatz, dad. gek., daß das Ausgangsmaterial bis zum Bandwalzen, bzw. bis zur Verwendungsform unter allseitiger mechan. Querbeanspruchung, besonders Hämmern oder Profilverwalzen, in Kaltbearbeitung ohne Zwischenglühen bearbeitet wird. — Ein weiterer Anspruch. Es wird angenommen, daß die günstigen magnet. Eigg. der nach dem Verf. gemäß Erfindung behandelten Werkstoffe eine Folge der gründlichen Durcharbeitung des Gutes ist. Bei einer Legierung aus 35% Ni, 9% Cu, Rest Fe wurden bei gleich bleibender Permeabilität die Hysteresc. u. die Nachwirkungskonstante herabgesetzt. Bei Ni-Fe-Cu-Legierungen mit einem Verhältnis der Gehh. an Ni zu Fe wie 45 zu 55 wurden bedeutende Steigerungen der Anfangspermeabilität festgestellt. (D. R. P. 614 055 Kl. 40d vom 1/4. 1933, ausg. 31/5. 1935.) GEISZLER.

**New Jersey Zinc Co.**, New York, übert. von: **Earl Hamlin Bunce** und **Alfred Owen Ashman**, Palmerton, Pa., V. St. A., *Gewinnung von Zink durch Dest.*, wobei die Charge in einer senkrechten Retorte mittels hindurchgeleiteten elektr. Stromes erhitzt wird. Um eine gleichmäßige Erhitzung der Beschickung zu erzielen, stellt man aus der Mischung von Zinkerz u. Kohle Formlinge her, deren Querschnitt um ein Vielfaches geringer als der Retortenquerschnitt ist. Der Innenraum der Retorte ist im unteren Teil durch entsprechende Einsätze in mehrere prismat. oder zylindr. Abteilungen unterteilt. Die Beschickung wird so hoch in der Retorte aufgefüllt, daß sie die Einsätze überdeckt. Die einzelnen Stromzuführungselektroden liegen am Boden jeder Abteilung, so daß der elektr. Strom in der einen Abteilung nach oben, in einer anderen nach unten geleitet wird. Bei Dreiphasenstrom werden 3 Abteilungen an-

geordnet. Da die Beschickung erst von etwa 700° an elektr. leitend wird, muß sie auf diese Temp. vorgewärmt werden. Bei Verwendung von verkokten Briketten gibt man die Formlinge aus dem Verkokungssofen zweckmäßig unmittelbar in die Retorte. Andernfalls führt man die Beschickung durch einen aus Metall bestehenden, zweckmäßig mit Gas beheizten Aufsatz in den Red.-Raum ein. Die Temp. in diesem Aufsatz wird so geregelt, daß die Pb-Dämpfe in ihm niedergeschlagen werden, während die Zn-Dämpfe entweichen. (A. P. 1 981 028 vom 16/8. 1930, ausg. 20/11. 1934.) GEISZLER.

**New Jersey Zinc Co.**, New York, übert. von: **Philip M. Ginder** und **Erwin C. Handwerk**, Palmerton, Pa., V. St. A., *Gewinnung von Zink* durch Dest. in einer ununterbrochen betriebenen, von außen beheizten senkrechten Retorte. Um bei Verarbeitung einer brikettierten Beschickung ein Ausströmen von Zinkdämpfen oder Einstromen von Luft an der Entleerungsstelle für die entzinkten Rückstände zu verhüten, führt man die Rückstände durch einen W.-Verschluß aus dem Ofen u. bläst außerdem am unteren Retortenende eine gewisse Menge von Verbrennungsgas ein. Dieses Gas wird am besten der Abgasleitung von der Beheizung der Retorte entnommen. (A. P. 1 983 025 vom 30/12. 1931, ausg. 4/12. 1934.) GEISZLER.

**William A. Ogg**, Cincinnati, Ohio, V. St. A., *Gewinnung von Zink* durch Dest. Eine Mischung von Zn-Erz u. Kohle wird in breiter Front an der einen Seite eines mittelbar beheizten Ofens beschickt, in welchem sich das Bad eines Metalles mit hoher D. u. hohem Kp., z. B. Fe, in gewissen Fällen auch Pb, befindet. Die Beschickung verteilt sich auf diesem Bad in dünner Schicht u. wird dabei auf Red.-Temp. des Zn erhitzt. Die Zn-Dämpfe werden außerhalb des Ofens kondensiert. Die Rückstände gelangen über einen Damm, der im Ofen auf der der Beschickungsseite entgegengesetzten Seite angeordnet ist in eine hinter dem Damm angeordnete Rinne, in der sie gesammelt werden, so daß sie leicht aus dem Ofen entfernt werden können. Die Beheizung des Rk.-Raumes erfolgt durch die Decke, die aus einem die Wärme gut leitenden Werkstoff mit hohem F., z. B. SiC, hergestellt ist. Zur besseren Wärmeübertragung gibt man ihr eine große Oberfläche, z. B. indem man sie aus einzelnen Steinen zusammensetzt, die die Form einer hohlen, stumpfen Pyramide aufweisen (vgl. auch A. P. 1925458; C. 1933. II. 4327). (A. P. 1 988 608 vom 18/4. 1934, ausg. 22/1. 1935.) GEISZLER.

**Augustin Leon Jean Quenau**, New York, V. St. A., *Entfernung von Verunreinigungen aus Zinkerzen*. Die Erze werden in üblicher Weise, z. B. auf dem Verblaseapp., geröstet. Das Röstgut wird mit einem Chlorierungsmittel, z. B. NaCl, CaCl<sub>2</sub> oder MgCl<sub>2</sub> u., falls nicht genügend S als Brennstoff vorhanden ist, mit Koks o. dgl. gemischt u. die Mischung auf dem Verblaseapp. bei hoher Temp. (1000—1500°) gesintert. As, Sb, Pb, Cd u. S werden dabei nahezu vollständig verflüchtigt, ohne daß eine Verflüchtigung des Zn eintritt. Das Gut eignet sich sowohl für die Dest. in der Muffel als auch zum Auslaugen zwecks Herst. von Elektrolytzink. (A. P. 1 999 209 vom 20/1. 1928, ausg. 30/4. 1935.) GEISZLER.

**New Jersey Zinc Co.**, New York, übert. von: **Erwin Casper Handwerk** und **George Thomas Mahler**, Palmerton, Pa., V. St. A., *Kondensation von Zinkdämpfen*. Die Dämpfe werden durch eine hohe, schmale Kammer geleitet, in der schräge, übereinandergreifende Platten angeordnet sind, die den aufsteigenden Zn-Dämpfen einen Zickzackweg aufzwingen u. ihnen Gelegenheit geben, sich niederzuschlagen. Bei dem Verf. werden nur sehr geringe Mengen an Zn-Staub gebildet. Außerdem ist der Platzbedarf der Niederschlagsvorr. gering. (E. P. 421 026 vom 23/3. 1934, ausg. 10/1. 1935. A. Prior. 17/4. 1933.) GEISZLER.

**New Jersey Zinc Co.**, New York, übert. von: **Philip McLean Ginder**, **Willis Mc Gerald Peirce** und **Robert Kerr Waring**, Palmerton, Pa., V. St. A., *Raffination von Zink* von Verunreinigungen mit höherem u. niedrigerem Kp. als Zn, z. B. Pb u. Cd durch Dest. u. Rückflußkondensation. Der dem 1. Rückflußkondensator entstömende bleifreie, cadmiumhaltige Zn-Dampf wird zur Kondensation gebracht u. das fl. Zn dem 2. Rückflußkondensator zur Verflüchtigung des Cd zugeleitet. Da in diesem Kondensator nur der kleinere Teil (im allgemeinen etwa 33%) des einfließenden Metalles verflüchtigt zu werden braucht, so werden erhebliche Wärmemengen gespart. (A. PP. 1 994 352 und 1 994 353 vom 28/12. 1933, ausg. 12/3. 1935.) GEISZLER.

**Metamine G. m. b. H.**, Deutschland, *Desoxydation technisch reinen Zinks*. Das Desoxydationsmittel wird bei Temp. innerhalb des Erstarrungsintervalls des techn. reinen Zn unter Bewegung in innige Berührung mit dem Metall gebracht. Zweckmäßig wird das Desoxydationsmittel, das Cu, Mg oder Al oder eine Legierung von Cu u. Cu<sub>2</sub>O oder ein Chlorid oder Sulfid oder ein NH<sub>4</sub>-Doppelsalz sein kann, in die

Form eines Rostes oder Gitters gebracht, mit dem das Zn umgerührt wird. (F. P. 777 059 vom 9/8. 1934, ausg. 11/2. 1935. D. Prior. 1/2. 1934.) GEISZLER.

**David Ronald Tullis**, Sutton Coldfield, Warwickshire, **Percy Oakley**, Liverpool, und **George Price Fenner**, Liverpool, England, *Zinklegierung*. Die besonders feinkörnige Legierung enthält neben Zn Al u. Mn oder Ti oder gleichzeitig Mn u. Ti in einer Gesamtmenge von 0,3 bis 5%. Geeignete Legierungen bestehen z. B. aus 4,33% Al, 0,31% Mn, 0,11% Ti, Rest Zn oder 0,4% Al, 0,2% Mn, Rest Zn. (E. P. 420 672 vom 30/5. 1933, ausg. 3/1. 1935.) GEISZLER.

**New Jersey Zinc Co.**, New York, übert. von: **William Waite Broughton**, Hohokus, N. J., und **George L. Werley**, Palmerton, Pa., V. St. A., *Zinklegierung*, bestehend aus 0,3—1,8% Cu, 5,1—6,5% Al, Rest Zn mit höchstens 0,05% Pb. Die Legierung, die ein sehr geringes Erstarrungsintervall u. Schrumpfmaß besitzt, eignet sich besonders zur Herst. von Druckplatten durch Spritzguß. (A. P. 1 989 308 vom 18/4. 1934, ausg. 29/1. 1935.) GEISZLER.

**National Lead Co.**, New York, übert. von: **George O. Hiers**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Aufarbeitung der bei der Raffination von Zinn- oder Bleilegierungen mit Aluminium anfallenden Schäume*. Die neben Al die zu entfernenden Verunreinigungen (Sb, Cu, As oder Fe) enthaltenden Schäume werden mit dem Oxyd oder Sulfid eines der genannten, die Sn- oder Pb-Legierung verunreinigenden Metalle geschmolzen. Der Al-Geh. wird durch den O oder S des Zusatzes oxydiert oder geschwefelt u. in die Schlacke übergeführt. Ein Schaum aus 60% AlSb, 10% Sn u. 30% Pb wurde mit 136% PbO geschmolzen. Als Enderzeugnis fiel eine Legierung aus 71% Pb, 5% Sn u. 24% Sb an, die durch Verdünnung mit Pb in handelsübliche Legierungen übergeführt wurde. (A. P. 1 976 225 vom 19/7. 1930, ausg. 9/10. 1934.) GEISZLER.

**National Lead Co.**, übert. von: **Joseph C. Dittmer**, St. Albans, N. Y., V. St. A., *Raffination von Blei u. seinen Sb, Bi oder Cu enthaltenden Legierungen*. Zur Entfernung von Sn, As, Al, Si, Se, Te, Alkali- oder Erdalkalimetallen aus diesen Ausgangsstoffen vermischt man sie im geschmolzenen Zustand innig mit einem Alkali-hydroxyd u. mit W.-Dampf. Beim Arbeiten im Kessel kann man eine wss. Lsg. von NaOH in das Bad spritzen oder auf die Oberfläche träufeln, wobei man im letzteren Falle zweckmäßig mit einem Rührer arbeitet, so daß die Tropfen durch den entstehenden Wirbel unter die Metalloberfläche gesaugt werden. Die Badtemp. soll dabei höchstens 425° betragen. Das Verf. gestattet eine außerordentlich saubere Abtrennung der Verunreinigungen. Bei Behandlung einer Legierung aus 5% Sn, 11% Sb, Rest Pb wurde mit 146 Teilen Sn nur 1 Teil Sb entfernt. (A. P. 1 976 333 vom 17/9. 1931, ausg. 9/10. 1934.) GEISZLER.

**Okonite-Callender Cable Co., Inc.**, übert. von: **Benjamin B. Reinitz**, Paterson, und **Robert J. Wiseman**, Passaic, N. J., V. St. A., *Bleilegierung*, besonders zur Umantelung von elektr. Kabeln, bestehend aus 98,85—99,75% Pb, 0,25—1% Sb u. 0,005—0,15% V. Die Legierungen besitzen hohe Festigkeit u. Zähigkeit bei hoher Streckgrenze, so daß die aus ihnen hergestellten Umhüllungen sehr hohe Drucke aushalten, ohne verformt zu werden. Außerdem neigen sie im Gegensatz zu binären Pb-Sb-Legierungen oder Sn-Sb-Pb-Legierungen nicht zur Saigerung. Sie sind auch widerstandsfähig gegen eine Oxydation in der Wärme sowie gegen andere chem. Einflüsse. (A. P. 1 973 302 vom 14/9. 1933, ausg. 11/9. 1934.) GEISZLER.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Frederick Baxter Downing**, Carneys Point, und **Louis S. Bake**, Pennsgrove, N. J., V. St. A., *Blei-Natriumlegierung*, bestehend aus 89—89,95% Pb, etwa 10% Na u. 0,05—1% Mg. Die Legierung ist besonders zur Herst. von Pb-Alkylverb., z. B. von  $(C_2H_5)_2Pb$  durch Einw. von  $C_2H_5Cl$  unter Bldg. von NaCl, gedacht. Durch die Ggw. des Mg soll eine vollkommene Umsetzung des in den Legierungen vorhandenen Na erreicht werden, wodurch einerseits das Ausbringen gesteigert u. andererseits Schwierigkeiten behoben werden, die beim Eintränken der mit  $C_2H_5Cl$  behandelten M. in W. dadurch entstehen, daß das noch vorhandene Na mit dem W. reagiert u. dabei ein Zusammenballen des Pb hervorruft. Diese Klumpen lassen sich nur schwierig aus der Dest.-Blase entfernen, aus der die Alkylverb. durch Austreiben mit Dampf gewonnen wurden. (A. P. 1 979 254 vom 25/1. 1934, ausg. 6/11. 1934.) GEISZLER.

**Henri Paul Soulie-Cotineau** und **Pierre Jean Ravel**, Paris, *Auszementieren von Kupfer* aus industriellen Laugen mittels Fe. Um die Schnelligkeit der Fällung zu steigern u. gleichzeitig die Reinheit des Nd. zu erhöhen, setzt man der Lsg. ein Koll., z. B. Glycerin, oder einen Stoff zu, aus dem sich durch Einw. der in der Lauge

vorhandenen Säure Glycerin bildet, z. B. einen Glycerinester. (F. P. 769 265 vom 20/5. 1933, ausg. 23/8. 1934.) GEISZLER.

**American Brass Co.**, Waterbury, Conn., V. St. A., *Legierung auf Kupferbasis* mit einem Geh. an Si, Zn u. Cu, dad. gek., daß sie 0,5—3% Si, 1—2,75% Zn u. wenigstens 95,5% Cu enthält. — Es werden noch folgende Zuss. angegeben: 3% Si, 1% Zn u. 96% Cu. — 1% Si, 1% Zn u. 98% Cu. — Derartige Legierungen sind korrosionsbeständig gegen gewisse Mineralsäuren, organ. Säuren, Alkalien u. andere korrosive Fl. — Hierzu vgl. A. P. 1 933 390; C. 1934. I. 2192. (N. P. 55 240 vom 26/9. 1933, ausg. 27/5. 1935.) DREWS.

**Brass Inc.**, übert. von: **Richard A. Wilkins**, Rome, N. Y., V. St. A., *Anlaufbeständige, kalt und warm verformbare Kupferlegierung*, bestehend aus 65—90% Cu, 5—22% Ni, 0,5—5% Cr, 0,25—5% Mn. Die Summe der Gehh. an Cu u. Ni liegt zwischen 80 u. 95%. Außerdem enthält die Legierung zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit noch Zn sowie gegebenenfalls bis zu 0,1% V. (A. P. 1 983 205 vom 31/5. 1933, ausg. 4/12. 1934.) GEISZLER.

**Lunkenheimer Co.**, übert. von: **Sylvester A. Weigand**, Cincinnati, und **John Ward Bolton**, Hamilton, Ohio, V. St. A., *Kupfer-Nickellegierung*, bestehend aus 1,75 bis 2,75% Si, Rest Ni u. Cu in etwa gleichen Mengen. Außerdem können noch bis zu 10% Mn u. Fe, bis zu 5% Al, Sn u. Zn, bis zu 4% Mo, Cr u. Co, bis zu 3% W u. Ti, bis zu 2% Pb u. V u. bis zu 1% P zugegen sein. Die gegossenen Werkstoffe werden von einer Temp. zwischen 750 u. 850° abgeschreckt u. in diesem Zustand spanabhebend bearbeitet. Eine Steigerung der Härte wird dann durch ein Anlassen bei 500—650° erzielt. Hierbei werden die Werkstücke kaum oxydiert, so daß höchstens eine geringfügige Nachbearbeitung nötig ist. Die Werkstoffe weisen neben hoher Härte u. Festigkeit großen Widerstand gegen korrodierende Einflüsse auf. Sie sollen in erster Linie für Ventilteile Verwendung finden. Im A. P. 1988 153 sind Ni-Cu-Legierungen vorgeschlagen, die neben 1,75—3,25% Si noch 0,1—1,0% Ca enthalten. Die Wärmebehandlung ist die gleiche wie oben beschrieben. Das Ca soll die Geschmeidigkeit u. Dünnfl. der Legierung erhöhen unter gleichzeitiger Herabsetzung der Schrumpfung. Außerdem wird eine Kornverfeinerung erreicht. (A. P. 1 988 153 vom 1/11. 1933 u. 1 988 154 vom 11/5. 1933, beide ausg. 15/1. 1935.) GEISZLER.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **Henry Winder Brownson**, Moseley, Birmingham, England, *Nickellegierung*, bestehend aus 80% Ni, Rest Al. Die Legierungen werden auch bei längerem Gebrauch bei hohen Temp. (bis zu 1200°) nicht oxydiert. Da sich der Werkstoff nur mit Schwierigkeiten mechan. verarbeiten läßt, stellt man zweckmäßig aus ihm nur Gußstücke her. Man kann auch Gegenstände mit der Legierung überziehen, z. B. indem man die Werkstücke in die geschmolzene Legierung eintaucht. (E. P. 425 614 vom 15/9. 1933, ausg. 18/4. 1935.) GEISZLER.

**N. V. Philips Gloeilampenfabrieken** (Erfinder: **Jan Hendrik de Boer** und **Johann Dietrich Fast**), Eindhoven, Holland, *Herstellung von Zirkonium* in Pulver- oder Stückenform durch Red. einer Na-Zr-Fluoridverb. mit metall. Na. — Ein weiterer Anspruch. Die zur Red. gelangende Verb., z. B. Na<sub>2</sub>ZrF<sub>13</sub>, läßt sich wegen ihrer geringen Löslichkeit leicht in beliebigen Mengen, z. B. durch Zugabe einer Lsg. von NaF zu einer Zr-Salzlsg., herstellen. Das Verf. gestattet die Herst. von sehr reinem Zr. (D. R. P. 609 501 Kl. 40a vom 24/11. 1933, ausg. 16/2. 1935.) GEISZLER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Paul Herold** und **Gustav A. Krajewski**, Leuna, Kr. Merseburg), *Gewinnung von Molybdän, Wolfram und Vanadin* über die Chloridverflüchtigung aus diese Metalle in Form von Sulfidien enthaltenden Materialien durch Erhitzen mit Cl oder HCl bei Ggw. von O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> enthaltenden Gasen, dad. gek., daß das Ausgangsmaterial mit kohlenstoffhaltigen Stoffen gemischt u. die chlorierte Behandlung bei Temp. unterhalb 400° vorgenommen wird. (D. R. P. 612 911 Kl. 40a vom 18/12. 1930, ausg. 8/5. 1935.) GEISZ.

**Vereinigte Aluminium-Werke Akt.-Ges.**, Lautawerk, Lausitz, *Erzielung einheitlicher Festigkeit bei Walzdrähten aus Aluminium oder seinen Legierungen*. Beim Walzen der zur Vermeidung einer Ribldg. vorgewärmten Walzbarren wird meist der Draht über eine Temp. erhitzt, bei der Rekrystallisation eintritt. Dies bedingt eine bis zu 20% geringere Festigkeit in der Drahtmitte, weil außen eine Abkühlung eintreten kann. Zur Vermeidung dieses Nachteiles wird der Draht beim Eintritt in die Walzen, bzw. beim Austritt aus ihnen oder in beiden Fällen gleichzeitig durch ein fl. oder gasförmiges Mittel, z. B. Luft, gekühlt. Weiterhin wird der Draht nach seiner Aufspulung abgeschreckt, um jede Möglichkeit einer Rekrystallisation, durch die

nach innewohnende Wärme beim Lagern zu verhindern. Es empfiehlt sich, das Walzen bis auf einen Durchmesser von 6—6,5 mm auszudehnen, weil dann der Draht mit einer höheren, gleichmäßigen Festigkeit zum Ziehheisen gelangt. (F. P. 669 474 vom 11/2. 1929, ausg. 16/11. 1929. D. Prior. 27/2. 1928 und It. P. 276 491 vom 15/2. 1929. D. Prior. 27/2. 1928.) GEISZLER.

**Karl Schmidt G. m. b. H.**, Neckarsulm, Wttbg., *Aluminiumlegierung*, bestehend aus 5—40% Si, 0,001—0,1% P, Rest Al. Die Werkstoffe sind besonders für die Herst. von solchen Maschinenteilen bestimmt, die, wie Kolben, Lager, Formzuge für Briquettpressen oder Zylinderbuchsen, reibender Beanspruchung ausgesetzt sind. Für Sonderzwecke können die Legierungen noch Mg, Ni, Cr, Mn, Co oder Cu enthalten. Die Einführung des P geschieht zweckmäßig durch Behandlung der geschmolzenen Legierung mit  $PCl_5$ . Durch das entweichende  $Cl_2$  wird gleichzeitig eine reinigende Wrkg. auf das Metall ausgeübt. (Schwz. P. 172 428 vom 13/10. 1933, ausg. 2/1. 1935. D. Prior. 12/12. 1932.) GEISZLER.

**Aluminium Ltd.**, Toronto, Ontario, Canada, *Aluminiumlegierung*, bestehend aus 2—6% Ni, je 5—8% Cu u. Si u. 0,01—1% Ti, Mo, Mn, Cr, W oder Fe u. als Rest Al. Durch den Zusatz der Metalle mit hohem F. soll die Warmhärte der Legierungen gesteigert werden. (Schwz. P. 175 254 vom 27/1. 1933, ausg. 1/5. 1935. Zus. zu Schwz. P. 168 498; C. 1934. II. 4542.) GEISZLER.

**Metallges. Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Verbesserung von Aluminium-Siliciumlegierungen* mit 14—35% Si, dad. gek., daß man die Legierungen zwecks Entfernung des Na mit Reinigungsmitteln, insbesondere Oxydationsmitteln, behandelt. — Es sollen Saigerungserscheinungen unterdrückt werden, die das Na in den hochsilicierten Al-Legierungen hervorruft. Die Entfernung des Na kann durch Einblasen von Wasserdampf oder auch  $Cl_2$  oder dieses abgebende Stoffe, z. B.  $NH_4Cl$ ,  $BCl_3$  oder  $CCl_4$ , geschehen. (D. R. P. 613 015 Kl. 40b vom 29/10. 1932, ausg. 10/5. 1935.) GEISZLER.

**Oesterreichisch Amerikanische Magnesit Akt.-Ges.**, Radenthein in Kärnten, Österreich, *Gewinnung von Magnesium* durch Red. von MgO mit Kohle u. Abschrecken der gebildeten, CO enthaltenden Mg-Dämpfe mit k. reduzierenden Gasen, z. B.  $H_2$ , um eine Rückoxydation des Mg durch CO zu verhüten. Zur Ausführung der Red. benutzt man gewöhnlich einen elektr. Ofen, dessen Decke durch eine stabförmige Elektrode durchsetzt ist, während die Gegenelektrode im von der Beschickung bedeckten Boden des Ofenraumes eingebettet ist. Zur Verhinderung eines Stromüberganges zwischen der oberen Elektrode u. der Ofenwand läßt man zwischen Decke u. Elektrode einen Ringspalt frei. Außerdem bringt man hier zweckmäßig eine wassergekühlte Stopfbüchse an. Damit sich an dieser Stelle kein Mg kondensieren u. einen Kurzschluß verursachen kann, wird der Ringspalt ständig durch einen gegen das Ofeninnere gerichteten Strom eines indifferenten oder reduzierenden Gases, z. B.  $H_2$ , gespült. (Oe. P. 189 831 vom 20/4. 1933, ausg. 10/12. 1934. Zus. zu Oe. P. 133 126; C. 1933. II. 4388 u. F. P. 44 588 vom 8/3. 1934, ausg. 4/3. 1935. A. Prior. 9/3. 1933. Zus. zu F. P. 741 823; C. 1933. I. 4527.) GEISZLER.

**Magnesium Products Inc.**, V. St. A., *Gewinnung von Magnesium* durch Red. des Oxyds, besonders mit C, bei Temp., bei denen das Mg verdampft u. Niederschlagen der Mg-Dämpfe. Vor Einführung der Beschickung in den Red.-Raum entfernt man aus ihr die flüchtigen Verunreinigungen, z. B. Luft, Feuchtigkeit, Sulfate, Carbonate, welche bei der späteren Red. schädlich wirken könnten. Die Vorbehandlung kann in einer Vakuumbehandlung bestehen. Die dabei austretenden Verunreinigungen können durch Stoffe ersetzt werden, die eine Schutzwrkg. auf das Mg ausüben, z. B.  $H_2$ , He oder  $CH_4$ . Man kann aber auch von vornherein die Verunreinigungen durch Schutzstoffe verdrängen. Außer den genannten Gasen kommen in diesem Falle auch Fil. in Frage, die solche Gase entwickeln, z. B. Petroleum oder Schweröl. Endlich kann man auch die Reinigung durch eine Erhitzung der Beschickung herbeiführen oder die angegebenen Verf. miteinander kombinieren. (F. P. 771 289 vom 6/4. 1934, ausg. 4/10. 1934. A. Prior. 7/4. 1933.) GEISZLER.

**Magnesium Products, Inc.**, V. St. A., *Kondensation von Magnesiumdämpfen*, die mit CO vermischt sind u. wobei eine Rückoxydation des Mg durch Abschrecken der Dämpfe auf Temp. erfolgt, bei denen eine Rk. zwischen Mg u. CO prakt. nicht mehr vor sich geht. Unmittelbar nach Verlassen der Rk.-Raumes werden die Dämpfe auf eine gekühlte Fläche, z. B. eine sich drehende Trommel, geleitet, von der das abgeschiedene Mg mittels eines Schabers abgenommen u. aus dem Kondensator entfernt wird. Die nicht an der Trommel abgeschiedenen Mg-Teilchen werden an im

gleichen Kondensator angebrachten gekühlten Ablenkplatten niedergeschlagen. Aus der Kammer, in der reduzierende oder neutrale Atmosphäre herrschen muß, leitet man die Restgase zur Regelung des Druckes in der ganzen Vorr. durch einen Flüssigkeitsverschluß. (F. P. 775 467 vom 7/7. 1934, ausg. 28/12. 1934. A. Prior. 8/7. 1933.) GEISZLER.

**Magnesium Products Inc.**, Wilmington, Del., übert. von: **Frank R. Kemmer**, Larchmont, N. Y., V. St. A., *Herstellung von kompaktem Magnesium* aus Mg-Staub. Der Staub wird mit einem Stoff vermischt, der, wie z. B. ein KW-stofföl, das Mg vor Oxydation u. anderen schädlichen Einflüssen schützt. Nach Entfernung des überschüssigen KW-stofföles, z. B. durch Abschleudern, erhitzt man die M. in einer sich drehenden Trommel auf eine Temp., die zwischen dem F. u. dem Kp. des Mg liegt. Durch die Reibung der einzelnen Mg-Teilchen aneinander sollen die Oxydhäutchen zerstört u. die Teilchen vereinigt werden. (A. P. 1 964 853 vom 7/4. 1933, ausg. 3/7. 1934.) GEISZLER.

**Briske & Prohl** und **Alexander Luschenowsky**, Berlin, *Magnesiumlegierung*, gek. durch nachstehende Zus.: 1—10% Zn, 0,02—1% Fe, 0,05—3% Ag, Rest Mg. — 2 weitere Ansprüche. Die Legierung kann außerdem noch 0,02—2,5% Mn enthalten. Der gleichzeitige Zusatz von Ag u. Fe bewirkt, daß die Legierung sehr feinkörnig u. homogen wird, was hohen Widerstand gegen korrodierende Einflüsse bedingt. Außerdem werden durch die Zusätze die mechan. Eigg. der Werkstoffe verbessert (vgl. auch F. P. 728 230; C. 1932. II. 3300). (D. R. P. 613 511 Kl. 40b vom 28/6. 1931, ausg. 20/5. 1935.) GEISZLER.

**Magnesium Development Corp.** übert. von: **Roy E. Paine**, Cleveland, O., V. St. A., *Magnesiumlegierung*, bestehend aus 0,5—8% Ag, Rest Mg. Das Ag bewirkt eine starke Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit des Mg. (A. P. 1 984 151 vom 9/11. 1933, ausg. 11/12. 1934.) GEISZLER.

**Magnesium Development Corp.**, V. St. A., übert. von: **Roy E. Paine**, Cleveland, O., V. St. A., *Magnesiumlegierung*, bestehend aus 0,5—15% Cu, 0,5—20% Sn, Rest Mg. Festigkeit u. Dehnung der Legierung lassen sich durch ein Glühen bei 330 bis 450° steigern. Im A. P. 1 985 421 sind besonders für Gußzwecke Legierungen vorgeschlagen, die aus 1—15% Sn, 0,1—10% Zn, 0,1—1,5% Si, Rest Mg bestehen. Neben beträchtlicher Festigkeit besitzen die neuen Werkstoffe hohen Widerstand gegen korrodierende Einflüsse, der durch eine Wärmebehandlung, bestehend in einem Abschrecken von über 400° u. Anlassen bei etwa 150° nicht verschlechtert wird. Nach A. P. 1 985 420 soll die Legierung von 0,1—2% Mn enthalten. (A. PP. 1 984 152 vom 9/11. 1933, ausg. 11/12. 1934, 1 985 420 u. 1 985 421 vom 18/5. 1934, ausg. 25/12. 1934.) GEISZLER.

**Magnesium Development Corp.**, übert. von **Edward F. Fischer**, Cleveland, O., V. St. A., *Magnesiumlegierung*, bestehend aus 0,5—5% Sb, Rest Mg. Durch den Zusatz von Sb wird die Festigkeit des Werkstoffes ohne Herabsetzung seiner Geschmeidigkeit gesteigert, so daß es sich immer noch gut durch Strangpressen verarbeiten läßt. (A. P. 1 992 655 vom 6/2. 1934, ausg. 26/2. 1935.) GEISZLER.

**Beryllium Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Harry C. Clafin**, Cleveland, und **Deane O. Hubbard**, Oberlin, O., V. St. A., *Gewinnung von Beryllium*. Be-enhaltende Erze werden mit NaF bei 600—700° erhitzt, worauf das gebildete Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>, das in W. l. ist, ausgelaugt wird. Aus dieser Lsg. kann das Be(OH)<sub>2</sub> mit Alkalien oder NH<sub>3</sub> ausgefällt werden. (A. P. 1 991 272 vom 23/10. 1931, ausg. 12/2. 1935.) NITZE.

**Harry Howard Armstrong**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Gewinnung des Berylliums aus seinen Erzen*. Die fein gemahlene Be-enhaltenden Mineralien werden in Mischung mit Alkalicarbonat oder NaF, NaCl, CaCl<sub>2</sub> erhitzt u. dann unter Druck in einer starken Mineralsäure wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingetragen. Die restliche M. wird nun mit NaOH ausgelaugt, das Fe als Hydroxyd ausgefällt, worauf nun Be(OH)<sub>2</sub> durch Erhitzen des Filtrates unter Druck (50 lbs je Quadratzoll) erhalten wird. (A. P. 1 991 269 vom 25/7. 1932, ausg. 12/2. 1935.) NITZE.

**Bernhard Wempe**, Berlin, *Herstellung von kompaktem Beryllium*. Eine Be-Verb. wird in Ggw. eines reduzierenden Metalls, z. B. eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder Si in inerte oder reduzierender Atmosphäre, z. B. in H<sub>2</sub>, bis zur Red. des Be erhitzt, worauf die Temp. bis zum Schmelzen des Be gesteigert wird. Zweckmäßig wird im Hochfrequenzofen gearbeitet, um eine gute Durchmischung der Beschickung zu erreichen. (E. P. 428 458 vom 8/11. 1933, ausg. 13/6. 1935.) GEISZLER.

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Nickel-Silicium-Beryllium-Legierung* mit überwiegendem Geh. an Ni. Die therm. vergütbare Legierung enthält bis zu 5% Si, bis zu 10% Be, bis zu 40% Cr, gegebenenfalls bis zu 40% Cu, sowie gegebenenfalls geringe Mengen von W, Mn, Mg oder V oder mehrere dieser Zusätze. Aus der Legierung hergestellte Gegenstände werden von etwa 800—1200° in Fl. abgeschreckt oder an der Luft abgekühlt u. bei niedrigeren Temp. angelassen. (Oe. P. 141 127 vom 15/10. 1932, ausg. 25/3. 1935. D. Prior. 17/10. 1931.) GEISZLER.

**Hochofenwerk Lübeck Akt.-Ges.**, Herrenwyk im Lübeckischen, *Gewinnung von Gold aus Kiesabbränden*. Nachdem die Abbrände der üblichen chlorierten Röstung u. Auslaugung des Cu unterworfen wurden, wird aus dem prakt. Cu-freien Rückstand das Au mittels goldlösender Fl., z. B. Cyanid- oder Schwefelharnstofflsgg., ausgelaugt u. aus der Lauge das Au mit Zn-Staub oder einem anderen geeigneten Fällungsmittel niedergeschlagen. Das Verf. gestattet die wirtschaftliche Au-Gewinnung aus Ausgangsstoffen, die nur 0,7—1 g Au je Tonne enthalten. (E. P. 427 600 vom 8/8. 1934, ausg. 23/5. 1935. D. Prior. 9/8. 1933.) GEISZLER.

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler**, Frankfurt a. M., *Vergütbare Goldlegierungen*, gek. durch nachstehende Zus.: Au mindestens 80%, B höchstens 0,6%, Rest Pt. 2 weitere Ansprüche. Außerdem kann die Legierung noch bis zu 1% Ni, Co u. Cr enthalten. Eine Härtesteigerung der Legierung wird durch ein Glühen bei etwa 900° u. anschließendes Abschrecken u. Anlassen bei 450—500° erreicht. Die Werkstoffe sind besonders für solche Zwecke geeignet, bei denen hohe mechan. Eig. von den Werkstoffen verlangt werden, z. B. für die Drahtherst. Darüber hinaus zeichnen sich die Legierungen durch hohe Widerstandsfähigkeit gegen chem. Einflüsse aus, so daß sie besonders für Spindnützen verwendet werden können. (D. R. P. 613 784 Kl. 40b vom 23/9. 1930, ausg. 24/5. 1935.) GEISZLER.

**Spyco Smelting and Refining Co.**, übert. von: **Norris O. Taylor**, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Edelmetalllegierung*, bestehend aus 25—65% Au, 2—25% Pd, 10 bis 35% Ag, 10—25% Cu, 0,5—5% In u. gegebenenfalls 0,5—10% Pt. Die geringe D. aufweisende Legierung, die besonders für zahnärztliche Zwecke u. für die Herst. von Schmuckwaren geeignet ist, wird von der Mundfl. u. Atmosphären nicht angegriffen. Sie schm. etwa bei der gleichen Temp. wie die in der zahnärztlichen Technik gebräuchlichen Au-Legierungen. Außerdem lassen sie sich gut vergießen. (Vgl. auch A. P. 1 965 012; C. 1934. II. 3178.) (A. PP. 1 987 451 u. 1 987 452 vom 26/9. 1934, ausg. 8/1. 1935.) GEISZLER.

**P. R. Mallory & Co., Inc.**, übert. von: **George N. Sieger**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Hartmetalllegierung*, bestehend aus dem Carbid eines Metalles mit hohem F., z. B. Mo oder W u. Ag in Mengen von 20—70%. Die hohe elektr. Leitfähigkeit besitzende Legierung ist besonders zur Herst. von elektr. Kontakten geeignet. Diese Kontakte weisen einen sehr geringen Übergangswiderstand auf, der auch bei längerem Gebrauch des Kontaktes unverändert erhalten bleibt. Außerdem findet keine Oxydation u. kein Aneinanderkleben der Kontaktstücke statt. Zur Herst. der Kontaktstücke geht man zweckmäßig von einem porösen, gesinterten Stück aus, das das gesamte Carbid u. einen Teil des Ag enthält. Den Rest des Ag läßt man in das Stück einseignern. Die Einführung des Ag kann auch während der Sinterung geschehen. (A. P. 1 984 203 vom 12/12. 1931, ausg. 11/12. 1934.) GEISZLER.

**Union Aciers Fins (Soc. An.)**, Schweiz, *Hartmetalllegierung*, bestehend aus mindestens 3 verschiedenen Carbiden von hochschmelzenden Elementen, z. B. Si, B, Ti, Zr, V, Ta, Nb, Cr, Mo, W, Co, Ni oder Fe u. einem Hilfsmetall. Es werden zunächst aus je 2 Carbiden Mischkristallpaare hergestellt, die dann zu mindestens 3 Carbide enthaltenden Mischkristallen vereinigt werden. Hartmetalllegierungen mit diesen Carbiden als Hauptbestandteil sollen eine besonders hohe Härte aufweisen. Man kann z. B. aus W- u. Mo-Carbid u. Mo- u. Ti-Carbid je ein Mischkristallpaar bilden u. aus den beiden Paaren einen neuen Mischkristall erzeugen, der 3 Komponenten, nämlich W-, Mo u. Ti-Carbid enthält. In gleicher Weise kann man auch Mischkristalle aus Carbiden von W, Mo, Ta u. Ti herstellen. Zur Mischkristallbildg. können auch verschiedene Carbide eines Metalles, z. B. WC u. W<sub>2</sub>C herangezogen werden. Bei der Herst. des Endlegierung muß dafür Sorge getragen werden, daß die Mischkristalle nicht zerfallen. Als besonders geeignet haben sich Legierungen aus 60—75% W-Carbid, 10—25% Ti-Carbid, 1—25% Mo-Carbid u. 5—25% Co, Ni oder Fe erwiesen. (F. P. 779 441 vom 30/8. 1923, ausg. 4/4. 1935. D. Prior. 18/4. 1934.) GEISZLER.

**Gebr. Böhler & Co. Akt.-Ges.**, Berlin, Deutschland, *Hartmetallecarbide*. Die Carbide werden als feine Pulver gewonnen. Metalloxyde werden z. B. mit  $H_2$  reduziert,  $Cr_2O_3$  u.  $TiO_2$  werden durch Vermischen mit Kohle u. stufenweise Steigerung der Temp. (950—1050—1200° bei  $TiO_2$ ) in die entsprechenden Metallpulver umgewandelt. Fe-, Co- oder Ni-Oxyde werden mittels  $H_2$  bei 400—500—600° reduziert u. die anfallenden Metallpulver unter  $CO_2$  abgekühlt.  $TiC$  wird dann z. B. durch Vermischen des feinen  $Ti$ -Pulvers mit feinstem Ruß oder feinsten Zuckerkohle in einer Kugelmühle gemischt u. zunächst auf 1400° erhitzt. Nach Steigerung der Temp. auf 1500° u. Ablauf von 30 Min. wird die M. in einer Schlagmühle gemahlen, dann 30 Min. auf 1600° erhitzt, das Mahlen hierauf wiederholt u. bei 1700° dieselbe Arbeitsweise nochmals durchgeführt. Zur Herst. von Cr- u. V-Carbid wird eine Temp.-Spanne von 1100—1300, von W-Carbid 900—1200° eingehalten. (E. P. 426 506 vom 11/12. 1933, ausg. 2/5. 1935. D. Prior. 10/12. 1932.) **HOLZAMER.**

**Siemens & Halske Akt.-Ges.**, Berlin-Siemensstadt, *Herstellung von Formkörpern, besonders Hohlkörpern aus schwer schmelzenden Metallen oder Hartmetalllegierungen*, die ein Carbid, Borid oder Nitrid o. dgl. enthalten. Dem zur Herst. der Gegenstände verwendeten Pulvergemisch wird ein Elektrolyt, z. B. eine wss. Lsg. von alkal. oder sauer reagierenden Salzen, in dem Maße zugesetzt, daß eine verhältnismäßig dünnfl., gießbare M. erhalten wird, die man in bei der Herst. von keram. Gegenständen üblicher Weise in saugfähige ein- oder mehrteilige Formen gießt. Der an der Formwand sich absetzende Hohlkörper wird nach dem Trocknen gesintert. (E. P. 426 600 vom 4/9. 1934, ausg. 2/5. 1935. D. Prior. 6/9. 1933.) **GEISZLER.**

**John J. Chyle**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Elektrische Schweißelektrode*. Die Umhüllung der Elektrode enthält ca. 13 (Gewichtsteile) Holzmehl, ca. 42 Na-Silicat u. 4—65, insbesondere 12—16  $TiO_2$ , sowie 6 W. Die Hülle entwickelt bei der Zers. reduzierende Gase. (Can. P. 346 949 vom 6/3. 1933, ausg. 25/12. 1934.) **H. WESTPH.**

**F. Niemanns** und **A. Deltierre**, Antwerpen, Belgien, *Lichtbogenschweißelektrode*, deren Umhüllung  $CrO_3$  enthält. (Belg. P. 388 742 vom 25/5. 1932, Auszug veröff. 20/12. 1932.) **H. WESTPHAL.**

**Marcell Fiedler**, Bound Brock, N. J., V. St. A., *Thermische Nachbehandlung von Metallüberzügen*. Um eine oberflächliche Diffusion von Metallüberzügen in die Grundlage zu erzielen, ohne die mechan. Eigg. des Grundmetalles zu verändern, werden die Teile einer kurzzeitigen Erhitzung in einem Induktionsofen unterworfen. Gegebenenfalls wird das Grundmetall gekühlt. (A. P. 1 998 496 vom 11/9. 1930, ausg. 23/4. 1935. Can. Prior. 9/4. 1929.) **MARKHOFF.**

**Pennsylvania Salt Mfg. Co.**, übert. von: **John E. Hutchinson**, Pittsburgh, und **James S. Gummert**, Tarentum, Pa., V. St. A., *Schutz von geschmolzenen Metallbädern gegen Oxydation*, besonders von Zinkbädern für die Herst. von Zn-Überzügen. Die Bäder werden mit körniger oder pulverförmiger  $Al_2O_3$  oder ihren Hydraten abgedeckt. Die Abdeckung dient gleichzeitig als Wärmeschutz. (A. P. 1 970 136 vom 1/3. 1932, ausg. 14/8. 1934.) **GEISZLER.**

**National Standard Co.**, übert. von: **Elgin Carlton Domm**, Niles, Mich., V. St. A., *Überziehen von Stahldraht mit Kautschuk*. Man überzieht den Draht mit einer dünnen Zn-Schicht, dann mit einer Cu-Schicht (weniger als  $\frac{1}{60000}$  Zoll) u. darauf mit Kautschuk (E. P. 425 297 vom 7/6. 1933, ausg. 11/4. 1935. A. Prior. 10/4. 1933.) **PANKOW.**

[russ.] **Andrei Anatoljewitsch Botschwar**, Metallkunde. Kurzes Lehrbuch. Moskau-Leningrad: Glaw. red. lit-ry po zwetnoi metallurgii 1935. (288 S.) Rbl. 3.75.

[russ.] **Fedor Wladimirowitsch Drosdow**, Technik des Arbeitsschutzes bei der Kaltbearbeitung von Metallen. 2. verb. u. erg. Aufl. Moskau: Gosmaschmetisdat 1934. (344 S.) Rbl. 5.25.

[russ.] **Nikolai Wladimirowitsch Geweling**, Metallkunde für die Flugzeugindustrie. Teil 1. Metallegierungen. Moskau: Glaw. aviaz. red. 1934/1935. (256 S.) 4 Rbl.

[russ.] **L. A. Ginsburg**, Formgießen von Buntmetallegerungen. Moskau-Leningrad: Glaw. red. lit-ry po zwetnoi metallurgii 1935. (360 S.) Rbl. 6.50.

[russ.] **Michail Georgijewitsch Jewangulow**, Heißbearbeitung von Metallen. 3. erg. u. umg. Aufl. (Technologie der Metalle. Teil 1.) Leningrad-Moskau: ONTI, Glaw. red. lit-ry po maschinostrojeniju i metalloobrabotke 1935. (235 S.) Rbl. 3.60.

[russ.] **Wenjamin Ssemenowitsch Messkin**, Elektrotechnische Eisenarten. Leningrad-Moskau: Goss. nautsch.-tech. isd. po tschernoii metallurgii 1935. (136 S.) Rbl. 2.10.

[russ.] **Juri Wassiljewitsch Prochorow**, Der Stahlguß. 2. verb. u. erg. Aufl. Moskau-Leningrad: ONTI, Glaw. red. lit-ry po tschernoii metallurgii 1935. (216 S.) 2 Rbl.

[russ.] Neues auf dem Gebiete der technologischen Prozesse in der Metallurgie. (Sammlung von Aufsätzen des Moskauer Stahl-Inst.) Moskau: ONTI, Glaw. red. lit-ry po tschernoi metallurgii 1935. (335 S.) Rbl. 6.50.

## IX. Organische Industrie.

**S. B. Gurewitsch und Je. J. Tschirwinskaja**, *Katalytische Oxydation von Methylalkohol zu Formaldehyd*. Der wichtigste Faktor, welcher die CH<sub>2</sub>O-Ausbeute bei der CH<sub>3</sub>OH-Oxydation bestimmt, ist die O<sub>2</sub>-Konz. im Gasmisch. Der Katalysator bestand aus einem zu einem Zylinder zusammengerollten Cu-Drahtnetz von 10 cm × 16 mm. Durch Regelung der O<sub>2</sub>-Konz. gelingt es, den Einfluß der Nebenrkk. (weitere Oxydation des CH<sub>3</sub>OH zu CO<sub>2</sub> u. Zers. des CH<sub>2</sub>O) zu vermindern; dieser ist besonders groß bei den theoret. O<sub>2</sub>-Konz. infolge stärkerer Wärmeentw. auf dem Katalysator. Bei Durchleiten von 1,6—1,8 l Luft/Min. gelingt es, bei einer O<sub>2</sub>-Konz. im Rk.-Gemisch von 50—55% der Theorie eine CH<sub>2</sub>O-Ausbeute von 86,8—87,4% zu erzielen, bei einem Verlust (Nebenrkk.) von 7—8%. Bei Anwendung von Ag auf Bimsstein als Katalysator gelang es, bei einer O<sub>2</sub>-Konz. von ca. 50% der Theorie, die CH<sub>2</sub>O-Ausbeute auf 90% zu steigern. Noch höhere Ausbeuten (92%) liefert ein aus versilbertem Cu-Drahtnetz bestehender Kontakt. Wird das Rk.-Gemisch vor Eintritt in den Kontaktraum auf 360° erhitzt u. die Geschwindigkeit der eingeleiteten Luft auf 1,2—1,3 l/Min. gesenkt, so kann man auch mit dem Cu-Katalysator eine CH<sub>2</sub>O-Ausbeute von 92,7—93,2% erhalten, wenn die O<sub>2</sub>-Konz. 52—57% der Theorie beträgt. Bei Steigerung der theoret. O<sub>2</sub>-Konz. von 52 auf 110% sinkt die wirkliche CH<sub>2</sub>O-Ausbeute (Geschwindigkeit 1,2 bis 1,3 l Gasmisch/Min.) von 93 auf 57%; die Verluste sind in der Hauptsache durch die Oxydation des CH<sub>3</sub>OH zu CO<sub>2</sub> verursacht. Die therm. Zers. des CH<sub>2</sub>O zeigt sich deutlicher bei O<sub>2</sub>-Konz. oberhalb der theoret. Sie beträgt z. B. (als CO berechnet) bei 85% O<sub>2</sub> 20% der Gesamtverluste, bei 110% O<sub>2</sub> 40% vom gesamten CH<sub>3</sub>OH, der zu CO<sub>2</sub> u. CO zers. wurde. (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyslennosti] 12. Nr. 1. 57—61. Jan. 1935.)

SCHÖNFELD.

**J. S. Salkind und J. G. Dmitrijewa**, *Gewinnung von Triphenyl- und Trikresylphosphat*. Das Verf. von AUTENRIETH (D. R. P. 246 871) ist für Bctriebsverhältnisse zu kompliziert. Bei Herst. von Triphenylphosphat nach dem D. R. P. 367 954 (C. 1923. II. 915) wird empfohlen, einen 10%ig. Überschuß von POCl<sub>3</sub> u. als Katalysator MgO zu verwenden. Bei Herst. von Trikresylphosphat nach dem gleichen Verf. verwendet man zweckmäßig die theoret. Mengen Kresol u. POCl<sub>3</sub>. Das zurückgebliebene Kresol soll mittels Alkali u. nicht durch W.-Dampf entfernt werden. (Plast. Massen [russ.: Plastitscheskie Massy] 1934. Nr. 4. 28—30.)

SCHÖNFELD.

—, *Synthetischer Campher*. Die direkte Isomerisation von Pinen. Patentschau. (Chem. Trade J. chem. Engr. 96. 462—63. 14/6. 1935.)

GRIMME.

**E. Gryszkiewicz-Trochimowski**, *Synthese des Hydrastininchlorids in technischem Maßstabe*. Ausgearbeitet wurde ein prakt. Verf. zur Synthese des Hydrastininchlorids auf Grund aus der Fachliteratur bekannter Synthesen. Verlauf der Synthese: Heliotropin → Methylendioxyzimtsäure (Ausbeute 90%) → Methylendioxyhydrozimtsäure (bis 80%) → Überführung in das Chlorid u. Amid (70%) → Homopiperonalamin (80%) → N-Methylhomopiperonalamin (80%) → N-Formylmethylhomopiperonalamin (90%) → Hydrastininchlorid (bis 70%). (Arch. Chemji Farmacji 2. 148—60. 1935. Warschau, J. SPIESS u. Sohn.)

SCHÖNFELD.

**Saul Caspe**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Herstellung von tertiären Aminen*. Dialkylamine werden mit Alkylhalogeniden umgesetzt. Z. B. erhitzt man 1 Mol. Diäthylamin u. 1 Mol. Isopropylbromid in Ggw. von 0,5 Mol. Glycerin mehrere Tage unter Rückfluß. Man erhält Diäthylisopropylamin vom Kp. 108—109°. (A. P. 1 993 542 vom 28/2. 1930, ausg. 5/3. 1935.)

NOUVEL.

**Tadeus Reichstein**, Zürich, *Verfahren zur Herstellung von 2-Keto-l-gulonsäure*. Das Verf. ist beschrieben von T. Reichstein u. A. Grübner (C. 1934. I. 2779). l-Sorbose kann statt mit Aceton auch mit anderen Oxoverbb. wie CH<sub>2</sub>O, Methyläthylketon, Benzaldehyd kondensiert werden. (E. P. 427 286 vom 15/10. 1934, ausg. 16/5. 1935. Schwz. Prior. 25/10. 1933.)

HANNS SCHMIDT.

**S. M. A. Corp.**, übert. von: **Harold M. Barnett**, Cleveland, Oh., V. St. A., *Herstellung von Glutaminsäure (I)*. Proteine werden in üblicher Weise, z. B. mit 20%ig. HCl, hydrolysiert. Das gegebenenfalls entfärbte Hydrolysat wird mit Alkali- oder Erd-

alkalihydroxyden oder -carbonaten in der Weise neutralisiert, daß der isoelekt. Punkt der I ( $p_H = 3,2$ ) erreicht wird. Dadurch wird die I aus dem Hydrochlorid freigemacht u. scheidet sich ab. Aus der Mutterlauge können die anderen Aminosäuren durch Einstellen der  $p_H$ -Werte auf die entsprechenden isoelekt. Punkte ebenfalls abgetrennt werden. (A. P. 1990 769 vom 16/1. 1930, ausg. 12/2. 1935.) NOUVEL.

A. E. Staley Mfg. Co., Decatur, Ill., übert. von: Edward Bartow und Raymond L. Albrook, Iowa City, I., V. St. A., Herstellung von *Glutaminsäure*. Man behandelt proteinhaltige Stoffe mit 70—80%<sub>0</sub>ig. A. bei 60°, fällt den Kleber mit W. aus, trocknet u. hydrolysiert durch 8—12-std. Erhitzen mit HCl unter Rückfluß. Aus dem Hydrolysat wird nach dem Entfärben das *Glutaminsäurehydrochlorid* durch Eindampfen abgeschieden. (A. P. 1992 804 vom 9/7. 1932, ausg. 26/2. 1935.) NOUVEL.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Paul Whittier Carleton, Pennsgrave, und Joseph Donald Woodward, Salem, N. J., V. St. A., Alkylierung von aromatischen Aminen. *Anilin* (I) wird mit einem Gemisch von *Athylchlorid* (II) u. A. unter Druck umgesetzt. Z. B. erhitzt man 465 g I, 208 g II u. 250 g A. im Autoklaven 5 Stdn. auf 180—185°. Man erhält ein Öl, das zu 60% aus *Mono-* u. zu 40% aus *Diäthylanilin* besteht. (A. P. 1994 851 vom 12/12. 1931, ausg. 19/3. 1935.) NOUVEL.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Paul Whittier Carleton, Pennsgrave, und Joseph Donald Woodward, Salem, N. J., V. St. A., Alkylierung von aromatischen Aminen. *Anilin* (I) wird mit A. in Ggw. von HCl unter Druck umgesetzt. Z. B. erhitzt man 465 g I mit einer Lsg. von 137 g HCl in 438 g 95%<sub>0</sub>ig. A. im Autoklaven 5 Stdn. auf 180—185°. Das entstandene Öl besteht zu 35%<sub>0</sub> aus *Mono-* u. zu 65%<sub>0</sub> aus *Diäthylanilin*. (A. P. 1994 852 vom 9/3. 1932, ausg. 19/3. 1935.) NOUVEL.

Sharples Solvents Corp., Philadelphia, Pa., übert. von: Charles Allen Thomas, Wayne, Pa., V. St. A., Alkylierung von Phenolen. Man absorbiert aus einem Gemisch von Olefinen ein bestimmtes Olefin selektiv mittels  $H_2SO_4$ , gibt überschüssiges *Phenol* (I) zu, trennt die abgeschiedene  $H_2SO_4$  ab u. erhitzt unter Rückfluß. Z. B. erhält man aus I u. *Amylen* das *tert.-Amylphenol* vom F. 84—92° neben *Amylphenyläther*. (A. P. 1999 793 vom 24/3. 1933, ausg. 30/4. 1935. E. P. 420 636 vom 7/2. 1934, ausg. 3/1. 1935. A. Prior. 24/3. 1933.) NOUVEL.

British Industrial Solvents Ltd., London, und Herbert Langwell, Epsom, England, Alkylierung von Phenolen. Das Verf. des E. P. 416 505; C. 1935. I. 959 wird in der Weise abgeändert, daß die in Ggw. von wasserhaltigem  $ZnCl_2$  erfolgende Kondensation von *Phenol* u. *Methylisobutylcarbinol* hier in Anwesenheit von Lösungsmm. (Bzl., Hexylen, Isohexylen) bei Temp. von 115—120° vorgenommen wird. Man erhält *Hexylphenol*. (E. P. 424 506 vom 5/10. 1933, ausg. 21/3. 1935. F. P. 778 890 vom 25/9. 1934, ausg. 26/3. 1935. E. Prior. 5/10. 1933.) NOUVEL.

British Industrial Solvents Ltd., London, Herbert Langwell, Epsom, und Ernest Edward Connolly, Hull, England, Alkylierung von Phenolen. Das nach E. P. 424 506; vorst. Ref. erhältliche *Hexylphenol* wird zur Entfernung von anhaftendem  $ZnCl_2$  mit verd. (z. B. 1%<sub>0</sub>ig.) Alkali gewaschen. (E. P. 425 373 vom 17/10. 1933, ausg. 11/4. 1935. Zus. zu E. P. 424 506; vgl. vorst. Ref.) NOUVEL.

Dow Chemical Co., übert. von: Edgar C. Britton, Midland, Mich., V. St. A., Herstellung von Phenolen. Chlorbenzol, das durch Alkyl oder Aryl substituiert ist, wird in Abwesenheit von Cu mit wss. NaOH unter Druck auf 300—400° erhitzt. Dabei wird das Cl nur zum Teil durch OH ersetzt, während in der Hauptsache H an Stelle des Cl tritt u. die OH-Gruppe in die o- oder p-Stellung geht. Z. B. erhitzt man 1 Mol. *o-Chlortoluol*, 2,75 Moll. NaOH u. 1090 cem W. in einem Stahlautoklaven 1 Stde. auf 350—360°. Die erhaltenen Phenole bestehen zu 59% aus *m-Kresol* u. zu 41% aus *o-Kresol*. Ebenso wird *m-Chlortoluol* in o-, p- u. *m-Kresol*, *o-Chlordiphenyl* in m- u. *o-Oxydiphenyl*, *p-Chlordiphenyl* in m- u. *p-Oxydiphenyl* übergeführt. (A. P. 1996 744 vom 2/3. 1931, ausg. 9/4. 1935.) NOUVEL.

Resinuous Products & Chemical Co. Inc., übert. von: Herman A. Bruson, Philadelphia, Pa., V. St. A., Herstellung von Octylphenolen. Phenole werden mit Octenen in Ggw. von  $H_2SO_4$  kondensiert. Z. B. gibt man zu einer Mischung von 94 g *Phenol* u. 112 g *Dibuten* (erhältlich aus Crackgasen, Kp. 106—116°) bei 25° innerhalb von 1 Stde. 18 g 96%<sub>0</sub>ig.  $H_2SO_4$  u. läßt 6—24 Stdn. stehen. Beim Aufarbeiten erhält man *Octylphenol* vom Kp.<sub>2</sub> 137—142°. In gleicher Weise lassen sich *Octyl-o-kresol* vom Kp.<sub>2</sub> 127

bis 131°, *Octylresorcin* vom Kp.<sub>3</sub> 115—175° u. *Octylanisol* vom Kp.<sub>2</sub> 115—120° herstellen. (A. P. 1 987 228 vom 14/11. 1933, ausg. 8/1. 1935.) NOUVEL.

**Aktiebolaget Fabriken Malvia**, Malmö, Schweden (Erfinder: T. Gustavsson), *Herstellung von aromatischen Oxyaldehyden, insbesondere von Vanillin*. Das Alkalisalz des entsprechenden Propylenderiv. wird mit einem organ. Oxydationsmittel, wie Nitrobenzol, oxydiert, wobei in Ggw. einer großen Menge freien Alkalis gearbeitet wird. Die Oxydation erfolgt außerdem in Ggw. eines fein verteilten, festen Stoffes, der im Rk.-Gemisch in Suspension gehalten wird. — Geeignete Stoffe sind Talk, wasserfreies Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, calcinierte Soda o. dgl. — Beispiel: In einen geschlossenen Mischbehälter werden folgende feinst verteilte Stoffe eingeführt: 50 g *Isocugenol-kalium* (rein, harzfrei), 30 g Talk, 30 g wasserfreies Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 12 g calcinierte Soda. Hierauf wird die Mischanlage etwa 1/4 Stde. in Betrieb gehalten. Man gibt nun 173 g Nitrobenzol u. 65 g einer 60%<sub>ig</sub>. Kalilauge hinzu. Nach anschließendem halbstündigem Rühren wird eine Kontaktsubstanz hinzugefügt, die aus 1,7 g Cu-Sulfat u. 0,4 g Fe-Sulfat, gel. in 6,5 g dest. W., besteht. Nunmehr wird in einem Dest.-App. auf 118° erwärmt. Es dest. ein Gemisch von Anilin, Nitrobenzol u. W. über. Zum Schluß der Oxydation enthält das übergehende Anilin rote Krystalle von Azobenzol. Nach Beendigung der Oxydation wird die zurückgebliebene M. aus dem Dest.-App. entfernt, in einer hinreichenden Menge dest. W. gel. u. mit W.-Dampf dest. Das Prod. wird danach mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert, u. das *Vanillin* in üblicher Weise extrahiert. (Schwed. P. 82 886 vom 27/10. 1933, ausg. 19/3. 1935.) DREWS.

**Monsanto Chemical Co.**, übert. von: **Frederick Comte**, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Reinigung durch Sublimation*. Fein gepulverte, sublimierbare Stoffe, die flüchtige Verunreinigungen enthalten, werden in einem indifferenten Gas (Luft) suspendiert. Man erhitzt auf Sublimationstemp., führt den Gasstrom durch ein Filter u. kondensiert den sublimierten Stoff. Das Verf. eignet sich z. B. zur Reinigung von *Salicylsäure*. Die Vorr. ist durch eine Zeichnung erläutert. (A. P. 1 987 282 vom 29/8. 1931, ausg. 8/1. 1935.) NOUVEL.

**Monsanto Chemical Co.**, St. Louis, Mo., übert. von: **John W. Livingston**, Kirkwood, Mo., V. St. A., *Reinigung durch Sublimation*. Sublimierbare Stoffe, die nichtflüchtige Verunreinigungen enthalten, werden fein gepulvert u. in einem indifferenten Gas (Luft) suspendiert. Man erhitzt auf Sublimationstemp., entfernt die nichtflüchtigen Bestandteile u. kondensiert den sublimierten Stoff. Das Verf. eignet sich z. B. zur Reinigung von *Salicylsäure*. Die Vorr. ist durch eine Zeichnung erläutert. (A. P. 1 987 301 vom 8/12. 1933, ausg. 8/1. 1935.) NOUVEL.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Herbert August Lubs** und **Arthur Lawrence Fox**, Wilmington, Del., und **Robert Archie Smith**, Pennsgrove, N. J., V. St. A., *Herstellung von Arylthioglykolsäuren*. Man diazotiert *2-Methyl-4-chloranilin*, setzt mit K-Xanthogenat um, erwärmt 123 g dieses Prod. mit 500 g 65%<sub>ig</sub>. A. u. 60 g Monochloressigsäure auf 65—70° u. gibt 200 g 40%<sub>ig</sub>. NaOH rasch zu. Beim Aufarbeiten erhält man *2-Methyl-4-chlorbenzol-1-thioglykolsäure*. Statt A. kann Methyl-, Isopropyl-, Butylalkohol, Aceton oder ein Gemisch von A. u. Bzl. verwendet werden. In gleicher Weise lassen sich *2-Methyl-3-chlor-*, *2-Chlor-*, *2,4,5-Trichlor-*, *2,4-Dimethyl-*, *2,5-Dimethyl-4-chlor-*, *2-Methoxy-*, *2-Methoxy-4-chlor-*, *2,5-Dimethoxy-* u. *2-Naphthylbenzol-1-thioglykolsäure* herstellen. (A. P. 1 988 501 vom 27/2. 1931, ausg. 22/1. 1935.) NOUVEL.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Emeric Havas**, South Milwaukee, Wis., V. St. A., *Herstellung von Arylthioglykolsäuren*. In ein auf 0° gekühltes Gemisch von 140 g *Chlor-p-xylol*, 560 g CS<sub>2</sub> u. 160 g AlCl<sub>3</sub> leitet man SO<sub>2</sub> ein. Nach Beendigung der HCl-Entw. dest. man den CS<sub>2</sub> mit W.-Dampf ab, gibt 500 g HCl u. 130 g Zn-Staub zu u. erhitzt zum Sieden. Das entstandene Mercaptan wird durch Behandeln mit Monochloressigsäure in alkal. Lsg. in die *2,5-Dimethyl-4-chlorbenzol-1-thioglykolsäure* (F. aus Toluol 95°) übergeführt. In gleicher Weise wird aus *m-Chlor-toluol* die *2-Methyl-4-chlorbenzol-1-thioglykolsäure* vom F. 123° hergestellt. (A. P. 1 993 663 vom 11/8. 1933, ausg. 5/3. 1935.) NOUVEL.

**National Aniline & Chemical Co. Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Harold G. Mow**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Trennung von Naphthylaminsulfonsäuren*. Das bei der Nitrierung von Naphthalin-1-sulfonsäure u. anschließenden Red. erhaltliche Gemisch von *1,8-Naphthylaminsulfonsäure* (I) u. *1,5-Naphthylaminsulfonsäure* (II) wird in Alkali gel. u. mit NaHSO<sub>3</sub> versetzt. Dann wird so viel HCl zugegeben, daß ein p<sub>H</sub>-Wert von 3

bis 4 erreicht wird. Dabei scheidet sich I ab. Aus dem Filtrat wird beim Ansäuern II gewonnen. (A. P. 1 996 822 vom 4/9. 1926, ausg. 9/4. 1935.) NOUVEL.

National Aniline & Chemical Co. Inc., New York, N. Y., übert. von: **William J. Cotton**, Buffalo, N. Y., V. St. A., *N-Arylierung von peri-Aminonaphthalinsulfonsäuren*. Die Arylierung erfolgt mittels primärer arom. Amine in Ggw. von W. u. in Abwesenheit von Salzen der Amine. Z. B. erhitzt man 1 Mol. 1-Aminonaphthalin-8-sulfonsäure (I), die 1 Mol. W. enthält, mit 7 Moll. Anilin unter gewöhnlichem Druck auf 160°, wobei man für das Entweichen des W. Sorge trägt. Beim Aufarbeiten erhält man 1-Phenylaminonaphthalin-8-sulfonsäure. In ähnlicher Weise wird aus I u. *p*-Toluidin die 1-*p*-Tolylaminonaphthalin-8-sulfonsäure hergestellt. (A. P. 1 988 719 vom 26/10. 1929, ausg. 22/1. 1935.) NOUVEL.

Texas Co., New York, N. Y., übert. von: **Robert E. Manley**, Beacon, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Furfurol*. Man versetzt eine Lsg. von Furfurol (I) in Mineralöl (II) mit W., leitet das Gemisch bei 150° unter Druck durch eine Röhre, wobei vollständige Lsg. von I in W. eintritt, scheidet das II in der Hitze unter Druck ab u. läßt erkalten. Dabei trennt sich das I vom W. Das Verf. läßt sich auch zur Trennung anderer Furanderivv. von II anwenden. (A. P. 2 000 707 vom 31/1. 1933, ausg. 7/5. 1935.) NOUVEL.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

**Robert E. Rose**, *Der Mechanismus des Färbens*. Bei früheren Verss. hatte Vf. zur Ermittlung der Teilchengröße von Farbstoffen ein Gefäß benutzt, das durch eine Cellophanmembran in zwei Hälften geteilt war u. in dessen einer Hälfte eine Lsg. von Farbstoff + Salz, in der anderen nur Salzlsg. war. Das Ganze wurde durch Einstellen in h. W. auf Kochhitze erhalten. Vf. fand, daß bas. u. viele saure Farbstoffe fast mol. dispergiert sind, während z. B. die neutral ziehenden sauren Farbstoffe auch bei 100° nur langsam durch eine Viscosefolie gehen. Direkte Farbstoffe schwanken außerordentlich in der Partikelgröße, sie gehen bei Raumtemp. nicht durch die Membran, bei 100° u. einer Elektrolytkonz. von 0,3 bis 0,4% nur langsam; gut egalisierende direkte Farbstoffe sind bei Färbetempp. hoch dispergiert. Vf. hat seine Verss. in Gemeinschaft mit **S. Lenher** u. **J. E. Smith** (vgl. auch C. 1935. I. 2443) unter Benutzung einer *Mikro-Diffusionszelle* nach FÜRTH weiter ausgestaltet. Vff. fanden, daß auch bei 25° große Unterschiede in der Teilchengröße bestehen u. daß die Neigung zur Agglomeration bei NaCl-Zusatz bei verschiedenen Farbstoffen sehr verschieden ist. Ein Anfärben findet bei niederer Temp. erst statt, wenn die Teilchengröße der Farbstoffe unter  $17 \cdot 10^{-8}$  sinkt. Bei 25° können direkte Farbstoffe in Ggw. von Salz Micellen enthalten, die aus rund 225 Moll. zusammengesetzt sind. Für Messungen bei Färbetempp. wählte LENHER ein *Glasdiaphragma* nach NORTHROP u. ANSON. Es wurden zwei Farbstoffe gewählt, die chem. ähnlich, färber. aber stark verschieden sind, nämlich *Pontamine Fast Red 8 BL*, ein Na-Salz der *p*-Sulfo-benzolazobenzolazo-6-benzoylamino-1-naphthol-3-sulfosäure u. *Pontamine Fast Red 8 BNL*, das Na-Salz der *p*-Sulfo-benzolazobenzolazo-6-benzoyl-*p*-aminobenzoylamino-1-naphthol-3-sulfosäure. Die Marke 8BL ist sehr lichtecht u. gut egalisierend, aber wenig waschecht, die Marke 8BNL ist weniger gut egalisierend u. viel waschechter. Es fand sich, daß 8BL bei niederen Temp. stark dispergiert, bei 100° fast molekular ist. Die Marke 8BNL ist zwischen 25 u. 80° sehr aggregiert, erst darüber sinkt die Partikelgröße auf  $19-25 \cdot 10^{-8}$ , um bei 95°  $11,3 \cdot 10^{-8}$  zu erreichen. Demgemäß ist bei 8BL der Abfall des Mol.-Gew. von 20° auf 95,5° = 9400—2700, bei 8BNL aber 65000—5800. Färberverss. ergaben, daß bei 8BL bei 25° in 24 Stdn. bei Ggw. von 6,25 g NaCl/Liter 1,3% statt theoret. 2% absorbiert wurden, bei 100° in einer Stde. nur die Hälfte. Bei 8BNL wurden k. nur 0,24 statt 2% absorbiert, bei 100° 1%. Ohne Salz färbte 8BL k. u. h. fast gar nicht. Ein diazotierter u. gekuppelter, unl. Farbstoff, der n. nicht auf die Faser zieht, gab nach SMITH bei 125° im Autoklaven eine kräftige Färbung, ein Beweis des Partikelzerfalls bei erhöhter Temp. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aggregiert weit weniger stark als NaCl. Zusammenfassend ergibt sich, daß direkte Farbstoffe bei Färbetempp. Partikelgrößen unter  $17 \cdot 10^{-8}$  haben; ist die Größe unter  $11 \cdot 10^{-8}$ , so zieht der Farbstoff k. besser als h. Farbstoffe, deren Partikelgröße mit steigender Temp. stark abfällt, sind gut waschecht, aber weniger gut egalisierend, besonders auf Kunstseide. Die Neigung zur Agglomeration bei Anwesenheit von Elektrolyten u. die Neigung zur Partikelverkleinerung bei steigender Temp. sind sehr abhängig von der Konst. Zum Schluß wird auf neueste Arbeiten

von NEALE u. MOREY hingewiesen. (Amer. Dyestuff Reporter 24. 97—101. 25/2. 1935.)

FRIEDEMANN.

—, *Neue Erfindungen auf dem Gebiet der Wollfärberei*. Besprechung der Erfindung der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES (C. 1935. I. 3347 u. früher), nach der Wolle unter lebhafter Bewegung der Flotte bei 60—80° gefärbt wird. Vf. hat, besonders bei festen Filzen, schnelle u. gute Durchfärbung erhalten, spricht aber der Erfindung die Neuheit ab. (Ind. textile 52. 261—62. Mai 1935.)

FRIEDEMANN.

**E. Duhem**, *Das Färben von Halbwollfilzen*. Filze mit 80% Wolle u. 20% Baumwolle werden vorteilhaft mit sauren u. Diazolfarbstoffen gefärbt, indem man im neutralen Bade bei 30° beginnt u. langsam zum Kochen bringt. Filze mit 50% Wolle u. 50% Baumwolle färbt man zweibadig, indem man neutral, sauer oder mit Chrombeize die Wolle vorfärbt u. im frischen Bade mit direkten Farbstoffen die Baumwolle nachdeckt. Bei einbadigen Färbungen ist zu beachten, daß kochend die Wolle mehr zieht, bei 50—70° die Baumwolle. Stoffe, die das Färben im neutralen Bade nicht vertragen, werden mit Tannin oder Sumach gebeizt, bas. vorgefärbt u. mit sauren Farbstoffen, welche die Baumwolle rein lassen, fertig gefärbt. (Ind. textile 52. 257—60. Mai 1935.)

FRIEDE.

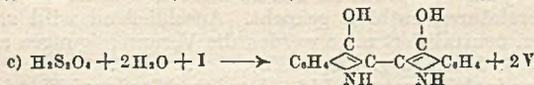
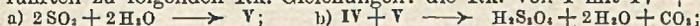
**P. Bellecour**, *Das Färben von Geweben aus Seide und Albène*. Albène ist eine beim Spinnprozeß durch Pigmente mattierte Acetatseide. Wird sie neben Rohseide verarbeitet, so muß die Entbastung zur Vermeidung von Verseifung schonend geschehen; man entbastet z. B. über Nacht mit 20 g K-Oleinseife/Liter bei 65° u. geht dann auf ein frisches Bad mit 20 g Seife u. 1 g Borax/Liter bei 85°. Ist die Acetatseide mit Leinöl geschlichtet, läßt man eine Behandlung mit KOH von 5 Bé u. 20 g NaCl/Liter vorausgehen. Man färbt zwei- oder einbadig. Im ersten Falle färbt man die Albène-seide im Seifenbade bei 50—75°, spült gut, evtl. unter Zusatz von sulfoniertem Laurylalkohol, u. deckt die Seide mit neutral u. bei 60—70° ziehenden sauren Farbstoffen unter Zusatz von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 2% Ameisensäure. Bei einbadigen Färbungen deckt man bis 60° mit 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 0,2% Alkoholsulfonat das Albène u. gibt 2—3% Ameisensäure zu, um die Seide zu färben. Soll die Acetatseide weiß bleiben, färbt man bei 60—80° mit Glaubersalz u. Ameisensäure. Ist die Acetatseide leicht angeschmutzt, so gibt man ein laues Seifenbad u. nötigenfalls eine Behandlung mit 1 g Hydrosulfid u. 2 ccm Ameisensäure/Liter bei 65—70°. (Ind. textile 52. 260—61. Mai 1935.)

FRIEDE.

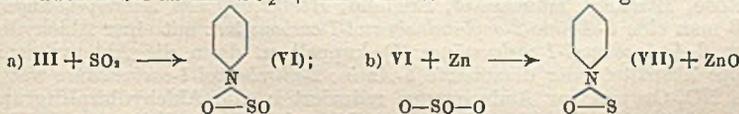
**Gustaf Hammar**, *Alizarin- und Naphtholfarben auf Baumwollgarn*. Vf. beschreibt ausführlich die früher angewandte „Altrotmethode“, vergleicht dieselbe mit der Neurotfärbung u. diskutiert die Vor- u. Nachteile der hauptsächlich roten Farbstoffe der beiden Gruppen, mit prakt. Ratschlägen für den Betrieb. (Färgeritekn. 11. 113—18. 15/5. 1935.)

E. MAYER.

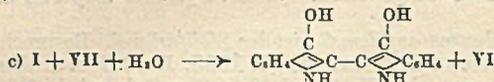
**N. N. Orlow, L. S. Ssolodar und M. A. Rosenman**, *Lösliche Küpenfarbstoffe*. Die Vff. studieren den Verlauf 1. des Red.-Prozesses von reinem Indigo BASF (I) u. Indigo MLB 4 B (II) in Pyridin (III); 2. der Veresterung der Leukobasen von I u. II u. 3. die Darst. der Pyridinsulfoester von I u. II u. deren Na-Salze (Indigosole O u. O 4 B nach dem F. P. 636 223; C. 1929. II. 1080). — Ad 1 wurde festgestellt, daß 97,1% ig. HCOOH (IV) mit W. Zugabe weder I noch II reduziert; H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (V) + W. reduziert II aber nicht I; die Red.-Geschwindigkeit bei I u. II mit IV + V ist von der W.-Menge abhängig, die an dem Red.-Prozeß teilnimmt. Die experimentellen Befunde führten zu folgenden Rk.-Gleichungen: die Rk. von I mit IV + V ergibt:



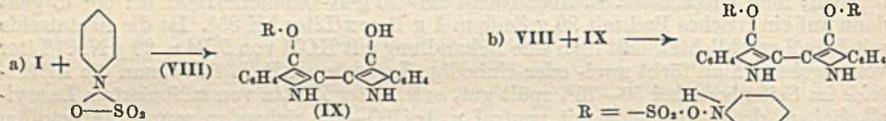
Der Red.-Prozeß bei II mit SO<sub>2</sub> + Zn ohne W. verläuft wie folgt:



VII ist eine labile Verb., existiert nur in der Lsg. u. in Ggw. von Oxydationsstoffen (in diesem Falle II). — Analog verläuft der Red.-Prozeß bei I mit IV + SO<sub>2</sub> (IV enthält 2,9% W.):



Auf Grund dieser Erläuterungen wird das Red.-Schema von BINZ (Ber. dtsch. chem. Ges. 45 I [1912]. 581; BINZ u. SCHÄDEL, Theorie der Indigoküpe) angezweifelt. — Darst. der Leukobase von I bzw. II: 800—1000 ccm SO<sub>2</sub> wurden in 50 ccm III eingeleitet (Temp. steigt bis 25—28°), danach werden 5 g I bzw. II zugegeben. Nach 10—15 Min. werden 2 ccm IV (2,5 Mol auf 1 Mol I u. 5 Mol auf 1 Mol II) hinzugefügt. Die Rk.-Mischung wird ununterbrochen gerührt. Die Rk. für I ist nach 1/2—3/4 Stde. u. für II nach 1 1/2—2 Stdn. beendet. Nach der Red. wird I vollkommen in III unter brauner Farbe gel.; II wird teilweise in III unter braungelber Farbe gel., der Rest fällt als goldgelbe Krystalle aus. — Ad 2. Es wurde die Veresterung der Leukobasen von I u. II in III mit freier HClSO<sub>3</sub> eingehend untersucht u. dabei ein Verf. zur Veresterung der Leukobase von II u. der dazu günstige Temp.-Bereich (50—55°) ausgearbeitet. Nach dem im F. P. 636 223 (l. c.) angegebenen Temp.-Bereich konnten keine Ester der Leukobasen erhalten werden. — Ad 3. Es wurde die Veresterung der Leukobasen von I u. II in III mit Anhydro-N-pyridinsulfosäure studiert u. wie folgt theoret. erläutert:



Versuche. Indigosol O: 5 g I werden wie ad 1. in 40 ccm III reduziert, danach wird die Suspension von VIII (4,5 Mol auf 1 Mol I) mit 40 ccm III im Laufe von 15 bis 20 Min. im Rühren zugegeben, während 1 Stde. bis 35—38° angewärmt u. bei dieser Temp. 2 Stdn. gehalten. Weiter wird die Temp. 4 Stdn. auf 45—48° u. anschließend ebenfalls 4 Stdn. auf 50—55° gehalten. Nach der Rk. wird die Lsg. filtriert, mit NaOH alkal. gemacht, mit W. auf 350—400 ccm verd. u. im Vakuum bei 45—50° auf 50 ccm eingedampft. Ausbeute 60,7% der Theorie. — Indigosol O 4 B: 5 g II werden wie ad 1 in 30 ccm III reduziert, danach wird die Suspension von VIII (4 Mol auf 1 Mol II) mit 20 ccm III zugeben, 3 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Danach steigert man 4 Stdn. die Temp. auf 25—30° u. hält diese Temp. 3 Stdn. lang; dann wird die Rk.-Mischung im Laufe von 4—5 Stdn. auf 50—55° erwärmt u. 2—4 Stdn. gehalten. Nach der Rk. wird die Lsg. allmählich (15—20 Min.) in 200—250 ccm Eiswasser gegossen, dabei fällt ein amorpher gelbbrauner bis grünelber Nd. des Pyridinsalzes aus; dieser wird abgenutscht, in 200 ccm W. bei 45—50° im Rühren gel., mit NaOH alkal. gemacht, filtriert, auf 300 ccm mit W. verd. u. im Vakuum bei 40—45° auf 100 ccm eingedampft. Indigosol O 4 B wird mit NaCl ausgesalzen; Ausbeute 90% der Theorie. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 9. 221—61. 1934.) KOROTKYJ.

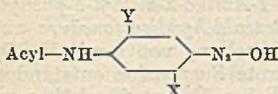
Richards Chemical Works, Inc., Jersey City, N. J., übert. von: Philip Kaplan, Brooklyn, N. Y., Harzbindemittel für Zeugdruckfarben. 10—15 (Gewichtsteile) Harz (Shiraz- oder Karayaharz) werden in 100 Teilen W., welches 1—2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder andere Mineralsäuren enthält, gekocht. Anschließend wird z. B. mit Alkalien ein Teil der Säuren neutralisiert u. es werden die Verunreinigungen abfiltriert. (A. P. 1 990 330 vom 26/6. 1931, ausg. 5/2. 1935.) BRAUNS.

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Mordecai Mendoza und Francis Leslie Rose, Blackley, Manchester, England, Herstellung von Azoverbindungen, dad. gek., daß man eine 5-Amino-2-acylaminobenzol-1-carbonsäure mit einer Aldehydisulfitverb. der 2-Aminobenzol-1-carbonsäure (I) kuppelt u. dann die Aldehydisulfit- u. Acylgruppe abspaltet oder diazotierte 5-Amino-2-nitrobenzol-1-carbonsäure mit I kuppelt, die NO<sub>2</sub>-Gruppe zur Aminogruppe reduziert u. die Aldehydisulfitgruppe abspaltet. — 19,4 g 5-Amino-2-acetylaminobenzol-1-carbonsäure, erhalten durch Nitrierung von 2-Acetylaminobenzol-1-carbonsäure, bzw. Oxydation von 5-Nitro-2-acetylaminomethylbenzol u. Red., werden in 150 g W. unter Zusatz von 9,2 g HCl gel. Die Lsg. wird auf 5° abgekühlt u. die Diazotierung durch Zusatz von 69 g einer 10%ig. wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. in Gang gesetzt. Nach beendeter Diazotierung setzt man Na-Acetat bis zur essigsäuren Rk. zu der Suspension der Diazoverb., die in eine Lsg. von 25,3 g des

Mono-Na-Salzes der 2- $\omega$ -Sulfomethylaminobenzol-1-carbonsäure in 150 g W. eingetragen wird. Die Kupplung verläuft langsam in etwa 24 Stdn., wobei von Zeit zu Zeit NaHCO<sub>3</sub> zugesetzt wird, um die Lsg. neutral zu halten. Die gelbbraune Lsg. wird mit 84 g 25%ig. HCl kongosauer gemacht u. dann zum Sieden erhitzt, bis kein SO<sub>2</sub> mehr entweicht. Nach Zusatz von 120 g 34%ig. NaOH wird weitere 3—4 Stdn. zur Abspaltung der Acylaminogruppe zum Sieden erhitzt. Dann wird die Lsg. auf 15° abgekühlt. Die Azoverb. erhält man durch Ansäuern mit HCl, getrocknet u. gemahlen ein dunkelgrünes Pulver, swl. in verd. Mineralsäure, mäßig l. in konz. Säure, in der sie beim Erwärmen mit roter Farbe l. ist, ll. in k. Alkalien mit grünelber Farbe. Zers. erfolgt bei 210°. — Die Azoverb. wird als Farbstoffzwischenprod. verwendet. (E. P. 420 825 vom 7/6. 1933, ausg. 3/1. 1935.)

SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Herstellung von festen, haltbaren Diazoverbindungen.** Mineralsaure Salze von Diazoverbb. der nebenstehenden Formel, in der X u. Y Halogen-, Alkyl- oder Alkoxygruppen bedeuten u. der Acylrest einen arom. Ring enthält, werden aus ihren wss. Lsgg. ausgesalzen. Z. B. versetzt man 64 g 4-(1'-Methyl)-phenoxyacetyl-amino-2,5-diäthoxy-1-aminobenzol mit 15 g NaNO<sub>2</sub> in Ggw. von 1000 g W., fügt innerhalb von 1/2 Stde. 60 g 30%ig. HCl zu, salzt mit 100 g NaCl aus u. trocknet bei 40°.



Als Ausgangsstoffe sind ferner geeignet: 4-(2'-Methyl)-, 4-(1'-Chlor)-, 4-(2'-Chlor)- u. 4-(3'-Chlor)-phenoxyacetyl-amino-2,5-dimethoxy- oder -2,5-diäthoxy-1-aminobenzol; 2,5-Dimethoxy-, 2,5-Diäthoxy-, 2,5-Dichlor-, 2-Methoxy-5-methyl-, 2-Methoxy-5-chlor- u. 2-Chlor-5-methoxy-4-benzoylamino-1-aminobenzol. Statt HCl kann H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, statt NaCl kann Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet werden. (E. P. 778 602 vom 19/9. 1934, ausg. 21/3. 1935. Schwz. Prior. 25/9. 1933.)

NOUVEL.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung von Azofarbstoffen,** dad. gek., daß man Diazoverbb. von 1-Amino-2,5-diäthoxy-4-phenoxyacetylaminobenzolen mit Aryliden von in o-Stellung zur OH-Gruppe kuppelnden o-Oxycarbonsäuren in Lsgg. kuppelt, deren p<sub>H</sub> merklich unter 7 liegt u. 5 nicht unterschreitet. — Eine Lsg. von 34,3 g diazotiertem 1-Amino-2,5-diäthoxy-4-(1'-methyl)-phenoxyacetylaminobenzol (I) in 2000 g W. unter Zusatz von 150 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> wird unter Rühren in eine Lsg. von 26,3 g 2',3'-Oxynaphthoylaminobenzol (II) in 30 g 30%ig. NaOH-Lsg. u. 2000 g W. eingetropf. Der Farbstoff fällt sofort als dunkelblauer Nd. aus. Er wird filtriert u. getrocknet. An Stelle von I kann 1-Amino-2,5-diäthoxy-4-(1'-chlor- oder -3'- bzw. -2'-methyl)-phenoxyacetylaminobenzol, an Stelle von II 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-3-chlorbenzol oder -3-methylbenzol verwendet werden, desgleichen Arylide der 2-Oxanthracen-3-carbonsäure. Man erhält einwandfrei färbende Farbstoffe. Die auf Garn entwickelten Färbungen sind nicht schwach u. unansehnlich wie bei essigsaurer Kupplung u. auch nicht streifig wie bei neutraler oder schwach alkal. Kupplung. Da Zers. der Diazoverbb. nicht erfolgt, werden die Bäder nicht getrübt. (Schwz. P. 174 082 vom 22/3. 1934, ausg. 1/5. 1935.)

SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung eines Azofarbstoffs,** dad. gek., daß man 2-Amino-5-acetyl-amino-4,4'-dichlor-1,1'-diphenyläther mit 1-(2',3'-Oxynaphthoylamino)-2-methoxybenzol in Substanz oder auf Substraten, wie Baumwolle, Wolle oder Kunstseide aus regenerierter Cellulose, kuppelt. Man erhält leuchtende, sehr echte Bordofärbungen. (Schwz. P. 175 030 vom 23/1. 1934, ausg. 16/4. 1935.)

SCHMALZ.

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung eines Azofarbstoffs,** dad. gek., daß man diazotierten 2-Amino-4'-methyl-1,1'-diphenylsulfon-4-carbonsäureäthylester mit 2',3'-Oxynaphthoylaminobenzol in Substanz oder auf Substraten, wie Baumwolle, Wolle oder Kunstseide aus regenerierter Cellulose, kuppelt. Der Farbstoff färbt in leuchtenden, sehr echten orangen Tönen. (Schwz. P. 175 031 vom 30/1. 1934, ausg. 16/4. 1935.)

SCHMALZ.

**Robert Schuloff, Wien, Herstellung von Disazofarbstoffen,** dad. gek., daß man eine diazotierte Aminosulfosalicylsäure u. ein diazotiertes arom. Amin, das mindestens eine NO<sub>2</sub>-Gruppe enthält, mit einem zweimal kuppelungsfähigen Oxybenzol oder Oxynaphthalin alkal. vereinigt. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: 6-Amino-1-oxylbenzol-4-sulfonsäure-2-carbonsäure  $\rightarrow$  1,3-Dioxybenzol-4-carbonsäure  $\leftarrow$  4,6-Dinitro-2-amino-1-oxylbenzol. Als geeignete Aminosulfosalicylsäure ist weiter genannt: 4-Amino-1-oxylbenzol-6-sulfonsäure-2-carbonsäure, als geeignete Mittelkomponente: 2,7-Dioxy-naphthalin u. 1-Oxynaphthalin, als geeignete Endkomponenten:

*1-Amino-4-nitrobenzol*, *4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol*, *4-Methyl-3-nitro-1-aminobenzol*, *5-Chlor-3-nitro-1-methyl-2-aminobenzol* u. *1-Amino-4-nitronaphthalin-6- oder -7-sulfonsäure*. — Die Farbstoffe färben Leder in tiefen, vollen gelben bis braunen Tönen von ausgezeichneten Echtheitseigg. (E. P. 424 262 vom 10/8. 1933, ausg. 21/3. 1935. Oc. Prior. 10/8. 1932.) SCHMALZ.

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Schweiz, *Anthrachinonfarbstoffe*. Arylaminoanthrachinone mit unbesetzter 4'-Stellung im Arylkern, die im Anthrachinonkern beliebige Substituenten enthalten können, kondensiert man mit Aldehyden in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. sulfoniert die erhaltenen Verbb. erforderlichenfalls. Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle licht- u. walkecht. Zu einer Mischung von *1-Amino-2-sulfo-4-phenylaminoanthrachinon* (I) u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 70%ig. gibt man *Benzaldehyd*, erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Prod. unl. in W. geworden ist, filtriert, wäscht mit 70%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verteilt in W., neutralisiert mit NaOH, filtriert u. trocknet; der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade grünstichigblau; verwendet man an Stelle von Benzaldehyd *3- oder 4-Amino- oder 4-Dimethylaminobenzaldehyd*, so erhält man Farbstoffe mit besserem Egalisierungsvermögen. Eine Mischung von *1-Amino-2-methyl-4-phenylaminoanthrachinon* u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80%ig. erhitzt man mit *Benzaldehyddisulfonsäure* auf 60°, der erhaltene Farbstoff färbt Wolle graublau. Eine Mischung von I mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60%ig erwärmt man mit CH<sub>2</sub>O auf 60° bis eine bordeauxrote Suspension entstanden ist; der Farbstoff färbt Wolle grünstichigblau. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man mit *Acetaldehyd*. Eine Mischung von *1-Amino-2-sulfo-4-(3'-chlorphenyl)-aminoanthrachinon*, W., CH<sub>2</sub>O u. Essigsäure erhitzt man auf dem Wasserbade, der Farbstoff färbt Wolle blau. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus *1-Amino-2-sulfo-4-(2'-methoxy)- oder -(3'-methyl)-phenylaminoanthrachinon*. Aus *2-Sulfo-4-phenylamino-1,9-carbäthoxyanthrapyridon* u. *Paraformaldehyd* erhält man einen Wolle violett färbenden Farbstoff. Eine Mischung von *1-Amino-4-phenylaminoanthrachinon* u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 70%ig liefert beim Erwärmen mit *Paraformaldehyd* auf 60° eine Verb., die beim Sulfonieren einen Wolle rötlichblau färbenden Farbstoff liefert. — *1-Phenylaminoanthrachinon* gibt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 80%ig mit *Paraformaldehyd* bei 60° eine Verb., die beim Sulfonieren einen Baumwolle braunrot färbenden Farbstoff liefert. Der Farbstoff aus *1-Phenylaminoanthrachinon* u. *Benzaldehyddisulfonsäure* färbt Wolle bordeauxrot. Zum Färben kann man auch eine Lsg. von I, CH<sub>2</sub>O u. Essigsäure nach 3-std. Sieden verwenden. (F. P. 777 164 vom 13/8. 1934, ausg. 13/2. 1935. Schwz. Priorr. 17/8. 1933 u. 17/1. 1934. Schwz. P. 169 707 vom 17/9. 1933, ausg. 17/8. 1934.) FRANZ.

**E. I. Du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Melvin A. Perkins**, Milwaukee, Wis., *Gemischte Benzanthronanthrachinonselenoäther*. Man erhitzt ein Selenol, Selenolat oder Diselenid der einen Reihe mit einer Halogenverb. der anderen Reihe in Ggw. eines Lösungsm. u. eines säurebindenden Mittels u. in An- oder Abwesenheit von Katalysatoren. Die Prodd. sind teils Farbstoffe, teils dienen sie zur Herst. von Farbstoffen. — Eine Mischung von *Bz.-I*, *Bz.-I'-Benzanthronylidisenid* (I) u. *1-Chloranthrachinon* (II) u. wasserfreiem Na-Acetat rührt man in geschmolzenem Naphthalin u. erhitzt 17 Stdn. unter Rückfluß, nach schwachem Kühlen gießt man in Solventnaphtha, kühlt u. filtriert; das entstandene *Anthrachinonylbenzanthronylselenid* liefert beim Verschmelzen mit alkoh. KOH einen Baumwolle aus der Küpe, ähnlich wie Dibenzanthron, bläulich violett färbenden Farbstoff. I u. *2-Bromanthrachinon* gibt in analoger Weise eine Verb., die nach dem Verschmelzen mit KOH in A. einen Baumwolle seifenecht violettblau färbenden Farbstoff liefert. I u. *1-Chlor-2-aminoanthrachinon* gibt eine braungelbe Verb., die sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blaugrün löst; beim Verschmelzen mit KOH u. A. erhält man einen Baumwolle blauviolett färbenden Küpenfarbstoff. Aus I u. *1-Amino-6-chloranthrachinon* entsteht eine Verb., die sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dunkelgrün löst; sie färbt Baumwolle schwach blauviolett, die Färbungen sind nicht seifenecht; durch Verschmelzen mit KOH u. A. erhält man Baumwolle blauviolett färbenden Küpenfarbstoff, die Färbungen sind seifenecht, durch Anfeuchten werden sie röter. — *2,2'-Dianthrachinonyldiselenid* (darstellbar durch Einleiten von Luft in das Rk-Prod. aus Natriumselenid u. 2-Halogenanthrachinon),  $\alpha$ ,*Bz.-I-Dichlorbenzanthron* (darstellbar durch Chlorieren des  $\alpha$ -Chlorbenzanthrone aus  $\alpha$ -Chloranthrachinon), Na-Acetat u. Cu-Pulver verrührt man in Tetralin u. erhitzt unter Rückfluß 24 Stdn., die entstandene braune Verb. löst sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violettblau. I u. II verteilt man mit CaO in hochsd. Erdölfraktion u. erhitzt 10 Stdn. auf 185–190°, man erhält die Verb. in sehr guter Ausbeute. I gibt mit *1-Amino-2-bromanthrachinon* in Trichlorbenzol in 10 Stdn. eine braune Verb., die beim Verschmelzen mit A. u. KOH einen Baumwolle

grau färbenden Küpenfarbstoff liefert. (A. P. 1 999 997 vom 20/12. 1933, ausg. 30/4. 1935.)

FRANZ.

**E. I. Du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, übert. von: **Melvin A. Perkins**, Milwaukee, Wis., *Anthrachinonylselenoäther*. Man kondensiert Anthrachinonselenole, -diselenide oder Alkalimetallselenolate mit Halogenanthrachinonen in einem Lösungsm. in An- oder Abwesenheit eines säurebindenden Mittels oder eines Katalysators. — *1,1'-Dianthrachinonyldiselenid* (darstellbar durch Luftoxydation des Rk.-Prod. von Natriumselenid u. 1-Chloranthrachinon) u. *1-Chloranthrachinon* vermischt man mit geschmolzenem Naphthalin, wasserfreiem Na-Acetat u. Cu-Pulver, erhitzt 10 Stdn. auf 220—225° u. gießt nach dem Erkalten in Solventnaphtha; die entstandene orangefarbene Verb. löst sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grün, die Färbung wird gelb. — *2,2'-Dimethyl-1,1'-anthrachinonyldiselenid* (darstellbar aus 1-Chlor-2-methylantrachinon u. Alkaliselenid, Aussalzen, Filtrieren u. Luftoxydation), *1-Chlor-2-methylantrachinon*, Na-Acetat u. Cu-Pulver gibt man zu geschmolzenem Naphthalin u. erhitzt 6 Stdn. unter Rückfluß, die erhaltene Verb. löst sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grün. — *2-Anthrachinonselenol* (darstellbar durch Ansäuern des Rk.-Prod. aus Kaliumselenid u. 2-Bromanthrachinon), *1-Chlor-4-benzoylaminoanthrachinon*, Na-Acetat u. Cu-Pulver gibt man in geschmolzenem Naphthalin, erhitzt 5 Stdn. u. verd. mit Naphtha; es entsteht eine lebhaft rote Verb., die sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> braun löst u. Baumwolle aus der Küpe gelbstichigrot färbt. *1,1'-Diamino-6,6'-dianthrachinonyldiselenid* (darstellbar durch Luftoxydation des Rk.-Prod. aus 1-Amino-6-chloranthrachinon u. Natriumselenid), u. *2-Bromanthrachinon* gibt eine rotbraune Verb., die sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lebhaft grün löst u. Baumwolle aus der Küpe schwach gelbrot färbt. — *2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyldiselenid*, *1-Benzoylamino-6-chloranthrachinon*, CaO u. Cu-Pulver verrührt man mit Tetrahydronaphthalin u. erhitzt 10 Stdn. auf 200—205°; man erhält eine dunkelbraune Verb., die sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grünlich braun löst u. Baumwolle aus der Küpe bräunlichgelb färbt. (A. P. 1 999 998 vom 20/12. 1933, ausg. 30/4. 1935.)

FRANZ.

**E. I. Du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Melvin A. Perkins**, Milwaukee, Wis., *Benzanthron-selenoäther*. Bz.-1-Halogenbenzanthrone erhitzt man mit Bz.-1-Benzanthronylselenolen, Bz.-1-Benzanthronylselenolaten oder Bz.-1, Bz.-1'-Benzanthronylseleniden in Lösungsmm. in An- oder Abwesenheit von säurebindenden Mitteln u. Katalysatoren. — *Bz.-1-Benzanthronnatriumselenolat* (darstellbar aus Bz.-1-Halogenbenzanthron durch Behandeln mit Alkaliselenid, Filtrieren von als Nebenprod. entstandenen Benzanthronylselenid u. Aussalzen), u. *Bz.-1-Brombenzanthron (I)* erhitzt man 6 Stdn. in sd. o-Dichlorbenzol; es entsteht eine bräunlichgelbe Verb., Bz.-1, Bz.-1'-Benzanthronylselenid, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 336—337°, die sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grünlich blau löst. *Bz.-1, Bz.-1'-Benzanthronylselenid (II)*, F. etwa 240° (darstellbar durch Luftoxydation einer Bz.-1-Benzanthronnatriumselenolatlg.) u. I verteilt man in o-Dichlorbenzol u. Na-Acetat u. erhitzt 10 Stdn. unter Rückfluß; die erhaltene gelbbraune Verb. löst sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grünblau. Eine ähnliche Verb. erhält man bei Verwendung von *Bz.-1-Chlorbenzanthron*, F. 180°. Aus *6-Bz.-1-Dibrombenzanthron*, F. 257° u. II erhält man eine gelbbraune sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grünblau lösende Verb. *Bz.-1-Brom-Bz.-2-acetaminobenzanthron* (darstellbar durch Bromieren von Bz.-2-Acetaminobenzanthron, F. 265° in Eg.), II u. Na-Acetat erhitzt man 15 Stdn. in geschmolzenem Naphthalin zum Sieden; es entsteht eine gelbbraune Verb., die sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violettbraun löst; durch Verschmelzen mit KOH u. A. erhält man einen Baumwolle blaugrau färbenden Küpenfarbstoff. — *Amino-Bz.-1-chlorbenzanthron* (darstellbar durch Red. des *Nitro-Bz.-1-chlorbenzanthron*, erhältlich durch Nitrieren von Bz.-1-Chlorbenzanthron in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HNO<sub>3</sub>), II, Cu-Pulver u. CaO verrührt man in Tetrahydronaphthalin u. erwärmt 5—8 Stdn. unter Rückfluß auf 200—205°; es entsteht *Monoamino-Bz.-1, Bz.-1'-benzanthronylselenid*, das sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> moosgrün löst; beim Verschmelzen mit A. u. KOH entsteht ein Baumwolle aus der Küpe blauviolett färbender Farbstoff, die Färbungen werden durch Chloren rötlichblau. — *Bz.-1-Benzanthronnatriumselenolat u. Bz.-1, Bz.-2-Dichlorbenzanthron*, F. 250—254° (darstellbar durch Diazotieren von *Bz.-1-Amino-Bz.-2-chlorbenzanthron* u. Umsetzen mit CuCl), erhitzt man in Trichlorbenzol unter Rückfluß; es entsteht *Monochlor-Bz.-1, Bz.-1'-benzanthronylselenid*, das sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blauviolett, u. beim Verschmelzen mit A. u. KOH einen Baumwolle aus der Küpe violett färbenden Farbstoff gibt. — *6-Amino-Bz.-1-chlorbenzanthron* (darstellbar durch Red. von *Nitro-Bz.-1-chlorbenzanthron*, F. 282°, erhältlich durch Nitrieren von Bz.-1-Chlorbenzanthron in Nitrobenzol mit rauchender HNO<sub>3</sub>) u. NaHSO<sub>3</sub> erhitzt man in einer hochsd. Erdölfraktion auf 185—190°, es ent-

steht *Monoamino-Bz.-1, Bz.-1'-benzanthronylselenid*, das sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> moosgrün löst; beim Verschmelzen mit A. u. KOH erhält man einen Baumwolle ähnlich wie Dibenzanthron blauviolett färbenden Farbstoff. (A. P. 1 999 999 vom 20/12. 1933, ausg. 30/4. 1935.) FRANZ.

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, und **Edward Burgoine**, Manchester, *Küpenfarbstoffe*. Auf 3,3'-Dichlor- oder 3,3'-Dibromflavanthron läßt man 1-Aminoanthrachinon (I) einwirken, bis das Halogen entfernt ist. 3,3'-Dibromflavanthron, I, Soda u. Cu-Acetat erhitzt man in Nitrobenzol zum Sieden; der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle sehr licht-, wasch- u. chlorecht olivgrün. Den gleichen Farbstoff erhält man auch aus 3,3'-Dichlorflavanthron. (E. P. 425 472 vom 8/8. 1933, ausg. 11/4. 1935. F. P. 776 909 vom 8/8. 1934, ausg. 7/2. 1935. E. Prior. 8/8. 1933.) FRANZ.

**Comp. Nationale de Matières Colorantes & Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies, Établissements Kuhlmann**, Seine, *Küpenfarbstoffe und Farbstoffzwischenprodukte*. Man diazotiert 1-Amino-2,3-dimethylanthrachinon, F. 210° in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 92%ig mit NaNO<sub>2</sub>, gießt auf Eis u. trägt die abfiltrierte Diazoverb. in eine Mischung von CuCl u. sd. W.; das entstandene 2,2',3,3'-Tetramethyldianthrachinonyl liefert beim Verschmelzen mit KOH u. A. bei 145° 3,3'-Dimethylpyranthron, das Baumwolle aus der Küpe orangerot färbt. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man aus der Mischung der Aminoverb. des techn. Gemisches von 2,3- u. 1,2-Dimethylanthrachinon. — 3,3'-Dimethylpyranthron behandelt man in Nitrobenzol mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in der Kälte, erwärmt dann auf 50°; der erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe lebhaft rot. (F. P. 777 926 vom 20/11. 1933, ausg. 5/3. 1935.) FRANZ.

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

**A. C. Eide**, *Einfluß der Kornstruktur von Zinkoxyd auf die Witterungsbeständigkeit des Anstriches*. Bleifreies amerikan. Zinkoxyd mit nadelförmigen Teilchen zeigte erhöhte Witterungsbeständigkeit; in Mischung mit bas. Weisulfat zeigte es gleiche oder bessere Haltbarkeit als 35%ig. bleihaltiges Zinkoxyd. (Paint, Oil chem. Rev. 97. Nr. 8. 30—31. 18/4. 1935.) SCHEIFELE.

**Giovanni Lovati**, *Aluminiumfarben im Schiffsbau*. Sammelbericht über Vorzüge u. Nachteile. (Vernici 11. 109. Febr. 1935.) GRIMME.

**H. Engler**, *Art und Eigenschaften von Unterwasseranstrichen*. Unterwasseranstriche sollen gegen Rost u. gleichzeitig gegen Bewuchs schützen, ferner sollen sie unbrennbar sein. (Vernici 11. 73—77. Febr. 1935.) GRIMME.

**C. Bianchi**, *Unterwasseranstriche*. Sammelbericht über Wesen u. Wert der Unterwasseranstriche, Qualitätsforderungen u. Unters. (Vernici 11. 61—67. Febr. 1935.) GRI.

**A. Haardt**, *Verschiedene Eigenschaften von Schiffsfirnissen: Feuersicherheit, Rostschutz, Wasserabstoßung usw.* Sammelbericht. (Vernici 11. 101. Febr. 1935.) GRIMME.

**C. Bianchi**, *Cumaronharzfirmisse*. Cumaronharz ist in den meisten organ. Solventien l., mischt sich mit Petroleumäther, mit Wachsen, Harzen, Kautschuk, löst sich in fetten Ölen, bietet deshalb keinerlei Schwierigkeiten bei der Verarbeitung auf Firnis. Im Original Rezept. (Vernici 11. 203—05. April 1935.) GRIMME.

—, *Isolierfirmisse für Wickelungen*. Qualitätsforderungen für Isolierfirmisse, ihre Herst., Verwendung u. Prüfung. (Vernici 11. 23—29. Jan. 1935.) GRIMME.

**B. A. Arbusow**, *Über die Zusammensetzung des russischen Harzterpentins*. Das nach dem französ. Verf. aus Pinus Silvestris gewonnene Terpentin (D.<sup>15</sup> 0,865, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = +25,6°) enthielt 76,48% d-α-Pinen, 13,67% α<sup>4</sup>-Caren, 6,87% l-Terpen. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Ser. B. Churnal prikladnoi Chimii] 7. 757—59. 1934.) SCHÖNFELD.

**R. Heublum**, *Furfurol, seine Eigenschaften, Verwendung und technische Herstellung*. (I. vgl. C. 1935. II. 764.) (Nitrocellulose 6. 63—64. 83—85. April/Mai 1935.) W. WOLFF.

**Ercole Cavazzini**, *Synthetisches Paracumaronharz-Inden*. Patentschau über die Herst., Eigg. u. Verwendung. (Olii mineral., Olii Grassi, Colori Vernici 15. 42—45. 31/3. 1935.) GRIMME.

**A. Amigo**, *Das Gießen von Kunstharzen unter Druck*. (Plast. Massen [russ.: Plasticheskie Massy] 1934. Nr. 5. 17—20.) SCHÖNFELD.

**W. Röhrs**, *Der heutige Stand der Kunstharzpreßstoffe*. Nach einem Überblick über die Entw. der Kunstharzindustrie werden Eigg. u. Verwendung der einzelnen Typen

beschrieben. (Automobiltechn. Z. 38. 307—09. 25/6. 1935. Berlin-Hessenwinkel.) W. WOLFF.

**Kurt Brandenburger**, *Neue Wege zur Herstellung von Preßteilen mit mehrfarbiger Oberfläche*. Kurze Beschreibung des Verf. der Firma RASCHIG, Ludwigshafen/Rhein, das darin besteht, einen gefärbten Speziallack auf Ober- u. Unterteil der preßreife Form zu spritzen u. darauf mit n. Preßpulver wie üblich zu Ende zu pressen. (Gelatine, Leim, Klebstoffe 3. 92—94. Mai/Juni 1935.) W. WOLFF.

—, *Aus der Praxis des Kunststoff-Spritzgießens*. Eig. u. Verwendung von Trolit u. Trolitul. (Kunststoffe 25. 145—47. Juni 1935.) W. WOLFF.

**Hans Gastrow**, *Der Spritzguß von thermoplastischen Produkten*. Vgl. hierzu die C. 1935. II. 765 ref. Arbeit. (Brit. Plastics moulded Products Trader 7. Nr. 73. 27—31. Juni. 1935.) W. WOLFF.

**N. W. Smirnow**, *Ein Apparat zur Prüfung der Fasern von Lack- und Ölfilmen auf mechanische Festigkeit*. (Vgl. C. 1934. I. 1892.) Beschreibung eines nach dem Prinzip der analyt. Waage konstruierten App., der die gleiche Genauigkeit zeigt, wie die Vorr. von POLANYI (Z. techn. Physik 1 [1925]. 126). (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1104—07. 1934.) SCHÖNFELD.

**William George Wagner** und **Albert Reginald Lucas**, London, *Herstellung von Bleiweiß*. Bas.  $PbCO_3$  wird durch Umsetzung einer Mischung von  $Na_2CO_3$  u.  $NaOH$  mit  $PbCl_2$  hergestellt, wobei nur soviel W. zugegen ist, daß sich  $Na_2CO_3$  u.  $PbCO_3$  auflöst. Die erhaltene Pastenmischung wird so lange gerührt u. gemahlen, bis das  $PbCl_2$  sich in bas.  $PbCO_3$  umgesetzt hat. (E. P. 426 778 vom 26/10. 1934, ausg. 9/5. 1935.) NITZE.

**L. C. Marquart Akt.-Ges.**, Beuel a. Rh., *Herstellung von Cadmiumsulfidfarbkörpern* durch Austausch des  $ZnS$  in einem Zinklithopon gegen  $Cd$ , dad. gek., daß rohes Zinklithopon mit einer prakt. neutralen  $CdCl_2$ -Lsg. unter längerer Erhitzung auf Siedetemp. umgesetzt wird. Beispiel: 100 kg Rohlithopone werden in eine  $CdCl_2$ -Lsg., die keine Schwermetallsalze außer  $ZnCl_2$  enthält, eingetragen u. unter Rühren 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Man kann einen Überschuß von  $Cd$  in Lsg. haben. Der erhaltene Farbkörper ist von gelboranger Tönung u. hat ein großes Farb- u. Deckvermögen. (D. R. P. 613 664 Kl. 22 f vom 24/6. 1931, ausg. 24/5. 1935.) NITZE.

**American Zinc, Lead & Smelting Co.**, St. Louis, Mo., übert. von: **Alwin C. Eide**, Columbus, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Zinkoxydpigmenten*.  $ZnO$ -Teilchen werden zwecks Reinigung in fein verteiltem Zustand auf etwa  $600^\circ$  erhitzt, worauf sie auf  $150$ — $300^\circ$  abgekühlt werden. Hierbei werden zum  $ZnO$  Fettsäuren in Dampf- form in Mengen von  $0,2$ — $1,0\%$  zugegeben. Besonders geeignet sind Laurin- u. Stearinsäure. Es wird ein sehr fein verteiltes Pigment erhalten, das sich besonders für die Gummiiindustrie eignet. (A. P. 1 997 925 vom 10/8. 1932, ausg. 16/4. 1935.) NITZE.

**International Latex Processes Ltd.**, Guernesey (Erfinder: **Harold de Blois Rice**), *Druckzylinderlaufzug*. Mehrere Gewebelagen, mit vulkanisiertem Kautschuk verbunden, besitzen als wirksame Oberfläche eine aus wss. Dispersion erhaltene u. vulkanisierte Kautschukschicht. (F. P. 774 438 vom 11/6. 1934, ausg. 6/12. 1934. A. Prior. 21/6. 1933.) KITTNER.

**S. Tchechonin**, Frankreich, *Druck mehrerer Farben in einem Arbeitsgang*. Die Druckform wird aus verschiedenen gefärbten Massen zusammengesetzt, die auf der Grundlage von Schellack, Dextrin, natürlichen oder künstlichen Harzen unter Zusatz von Öl, Seife, Glycerin o. dgl. hergestellt werden. Zwecks Übertragung werden Druckform oder zu bedruckende Unterlage mit einem Lösungsm. befeuchtet, gegebenenfalls unter Erwärmen. (F. P. 773 034 vom 10/8. 1933, ausg. 10/11. 1934.) KITTNER.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, *Bronzedruckfarbe für den Druck mit Kautschukdruckformen*. Als Bindemittel dienen hochviscose Lsgg. von Polymerisationsprodd. aliph. Vinylverb. in A. (F. P. 774 851 vom 22/6. 1934, ausg. 15/12. 1934. D. Prior. 4/7. 1933.) KITTNER.

**Raphael Tuck and Sons, Ltd.**, London, und **Ernest Sydney Watkinson**, *Übertragungsverfahren*. Das mit Mehrfarbendruck auf ein Papier gedruckte Abziehbild wird mit Methylalkohol kurze Zeit erweicht u. dann auf ein mit Dextrinschicht versehenes Abziehpapier gelegt. Der Papierträger wird mit  $NaOH$ -haltigem W. (6 Unzen  $NaOH$  auf 1 Gallone W.) erweicht u. mit w., säurehaltigem W. abgewaschen. Nach

kurzer Trockenzeit erfolgt dann die endgültige Übertragung auf Leder o. dgl. (E. P. 423 727 vom 11/10. 1934, ausg. 7/3. 1935.) BRAUNS.

**Decorative Development, Inc.**, übert. von: Alfred B. Poschel, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Abziehbild, eingebettet zwischen 2 Celluloseesterblättern*. Auf eine oberflächlich erweichte Cellulosefolie wird ein Abziehbild in bekannter Weise aufgetragen u. nach Entfernen des Trägerpapiers wird eine weitere Cellulosefolie aufgedrückt. Das Abziehpapier besteht aus dem Papierträger, einer Zwischenschicht aus Latex u. Casein u. der daraufgedruckten Farbe aus 30 (Teilen) öl- oder alkoh. Farbstoff, 70 Bindemittel, wie chloriertes Diphenyl, sowie Cumaronharz 15, geblasenes Ricinusöl 25, Elemiharz 10 u. Elemiharzöl 5. (A. P. 1968 095 vom 10/3. 1932, ausg. 31/7. 1934.) BRAUNS.

**British Cyanides Co. Ltd. und Harold E. Peace & Co. Ltd.**, England, *Bügelmuster*. Als Farbe wird eine Lsg. eines Harnstoff-Formaldehydkunstharzes in aliph. oder arom. Alkohol mit hohem Kp. verwendet, der zunächst Pigmente u. Farbstoffe, dann ein geeignetes Öl, z. B. Ricinusöl, zugesetzt werden. Vor u. nach dem Druck des Musters wird ein Überzug aus dem gleichen Kunstharz, das in der Farbe enthalten ist, aufgebracht. (F. P. 774 431 vom 11/6. 1934, ausg. 6/12. 1934. E. Prior. 8/11. 1933.) KITTNER.

**Kay & Ess Chemical Co.**, übert. von: Harvey G. Kittredge, Dayton, O., V. St. A., *Holzlack*, bestehend aus 10<sup>1</sup>/<sub>2</sub> (Gallonen) Sparlack (I), 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Holzöl, welches 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Std. auf 222° erhitzt wurde, 40 Naphtha, 5 Terpentin, 1/2 Mn-Trockenmittel u. 1/4 Pb-, Co- u. Mn-Linoleat gel. in Terpentin, sowie 45<sup>3</sup>/<sub>8</sub> amerikan. Pfund Paraffinwachs. — I wird hergestellt durch Schmelzen von 50 (pounds) Harzester (Mischung von Harz u. Glycerin, gel. in 28 Gallonen Holzöl) bei 222° u. Zufügen von 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Bleiglätte, Erhöhen der Temp. auf etwa 315° u. Zugeben von weiteren 50 Harzester, wobei die Temp. um etwa 10° fällt. Dann wird 1/2 Co-Linoleat zugegeben u. auf etwa 246° abgekühlt, sowie schließlich mit 60 Gallonen Naphtha gemischt. (A. P. 1 989 170 vom 15/6. 1932, ausg. 29/1. 1935.) BRAUNS.

**Economy Fuse and Mfg. Co.**, übert. von: Oscar A. Cherry, Chicago, Ill., V. St. A., *Celluloseesterkunstharzlack*, enthaltend als Kunstharz ein gemischtes Glycerid der Dioxydiphenylmethandicarbonsäure u. einer einbas. Carbonsäure. Beispiel: 1/2 sek. Nitrocellulose (enthaltend 15 Gewichtsprozente A.) 20,2, Äthylacetat 45, Butylacetat 27, Ricinusöl 5, Toluol 90, Naphtha 18, Kunstharz 31,5. (A. P. 1 996 570 vom 8/9. 1932, ausg. 2/4. 1935.) BRAUNS.

**Deutsche Celluloid-Fabrik**, Deutschland, *Nitrocelluloseklarlack* aus Nitrocellulose mit einem N-Geh. von 11,5—12%. Diese Nitrocellulose wird in einem Gemisch von wasserfreiem A. u. Bzl., in dem der A.-Anteil zwischen 50 u. 95% variiert, gel. Es können bis 4% der Ester aus Essigsäure u. ein- oder mehrwertigen aliph. Alkoholen dem Lack zugemischt werden. Beispiel: 7,5% Nitrocellulose, enthaltend 35% A. oder Butanol werden in 91,5% A. + Bzl. 1:1 nebst 1% Palatinol C gel. (F. P. 778 837 vom 21/9. 1934, ausg. 25/3. 1935. D. Prior. 4/11. 1933.) BRAUNS.

**Continental Turpentine & Rosin Corp., Inc.**, übert. von: Frederic W. Kressman, Laurel, Miss., V. St. A., *Reinigen von Harz* durch Abdest. der Resene u. anschließend der Abietinsäure. Zuerst werden in einer geeigneten Vorr. bei 10 mm Hg-Säule u. 240° die Resene abdest. Aus dem Rückstand wird bei 20 mm Hg u. 270° die techn. wertvolle Abietinsäure abdest. Der jetzt noch verbleibende Rückstand (10%) ist für harte Teere brauchbar. (A. P. 1 992 754 vom 11/2. 1929, ausg. 26/2. 1935.) BRAUNS.

**Hercules Powder Co.**, übert. von: Joseph N. Borglin, Wilmington, und Leavitt N. Bent, Holly Oak, Del., V. St. A., *Reinigen von Harzen* durch Behandeln der Harzlg. mit Oxalkylaminen. Beispiel: 300 (Teile) einer 15% ig. Fichtenharzlg. in Gasolin werden mit 3 Triäthanolamin verrührt, der entstandene Nd. aus Triäthanolamin abgetrennt wird abfiltriert u. die verbleibende Harzlg. in Gasolin mit W. gewaschen. Anschließend wird das Gasolin abdest. Es verbleiben 89% reines Harz. (A. P. 1 995 600 vom 19/11. 1935, ausg. 26/3. 1935.) BRAUNS.

**Wilhelm Kraus**, Wien, *Herstellung von härkbaren Kondensationsverbindungen aus Harnstoff, Formaldehyd und Mono- oder Dimethylamin*, dad. gek., daß man Harnstoff(I), CH<sub>2</sub>O u. Mono- oder Dimethylamin (II), letztere beide in Form von Lsgg., im Verhältnis von mindestens je 2 Mol I auf je 1 Mol II in Ggw. von sauren Kontaktmitteln durch Erwärmen gleichzeitig miteinander zur Rk. bringt. Zweckmäßig werden auf 1 Mol I 1 Mol CH<sub>2</sub>O oder mehr u. auf 1 Mol II 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Mol CH<sub>2</sub>O oder mehr verwendet. Gegebenen-

falls werden neben dem I u. II noch andere mit  $\text{CH}_2\text{O}$  reagierende Verbb., z. B. *Thioharnstoff*, *Formamid*, *Acetamid*, *Oxamid* oder *Urethan*, z. Rk. gebracht. Gegebenenfalls wird die Rk. im Schmelzfluß durchgeführt, wobei man zunächst bis zur beginnenden Schmelze erhitzt, die M. einige Zeit bei Temp. unter der Schmelztemp. beläßt u. die Kondensation durch Rühren unterstützt, ehe die Schmelze auf höhere Temp. erhitzt wird. Zweckmäßig unterwirft man die harzartigen Kondensationsprodd. vor ihrer Verpressung einer Wärmebehandlung bei Temp. unter  $100^\circ$  zur Erreichung einer höheren Polymerisationsstufe. Man kann auch an Stelle von II deren  $\text{CH}_2\text{O}$ -Verbb. verwenden. Als saure Kontaktmittel dienen z. B. *Essigsäure*, *Citronensäure* u. *K-Bitartrat*. Das Verf. liefert Prodd., die sich aus der Heißpresse in Gestalt von *Formkörpern* bereits nach kurzer Preßzeit heiß ausstoßen lassen. Gegebenenfalls werden die Harze während oder nach der Kondensation mit einem Füllstoff, vorzugsweise Cellulose, vermischt. (D. R. P. 613 678 Kl. 12 o vom 7/2. 1932, ausg. 23/5. 1935.) EBEN.

**Verein für chemische und metallurgische Produktion** in Aussig a. d. E., *Herstellung harz- und pechartiger Massen*, dad. gek., daß die Rückstände von der Darst. des Reinanthracens aus Rohanthracen mit elementarem Cl oder Cl-abspaltenden Mitteln chloriert werden, bis das Endprod. mehr als  $10\%$  Cl enthält. — In 1000 kg geschmolzene *Anthracenrückstände* mit Zusatz von 5 kg Fe-Spänen leitet man 900 kg  $\text{Cl}_2$  ein u. vertreibt die HCl durch Luftdurchleiten. Die Chlorierung kann auch in Lsg. von Tetrachloräthan mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  erfolgen. Die Prodd. können zur Herst. von *Lacken*, *Kitten*, *Vergußmassen*, von *Straußendecken*, als *Pflanzenschutzmittel*, für *feuersichere Anstriche* usw. dienen. (D. R. P. 610 099 Kl. 12p vom 3/6. 1930, ausg. 2/3. 1935.) HOPPE.

**Economy Fuse & Mfg. Co.**, übers. von: **Oscar A. Cherry**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Resolen*. Die Kondensation von Phenolen u.  $\text{CH}_2\text{O}$  erfolgt mit Hilfe eines Gemisches von einer anorgan. u. einer arom. Base. Z. B. erhitzt man 94 g *Phenol*, 100 g *Kresol*, 184 g  $40\%$ ig.  $\text{CH}_2\text{O}$ , 2 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u. 10 g *Anilin* 1 Stde. unter Rückfluß. Nach dem Entwässern erhält man ein härbares *Harz*, das auf *Preßmischungen* verarbeitet wird. Statt  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kann NaOH, statt *Anilin* kann *Toluidin* verwendet werden. (A. P. 1 994 753 vom 28/4. 1930, ausg. 19/3. 1935.) NOUVEL.

**Bakelite G. m. b. H.**, Berlin, übers. von: **Fritz Seebach**, Erkner bei Berlin, *Herstellung von Formkörpern* aus einem härbaren Phenolaldehydkondensationsprod. (I) u. einem trocknenden Öl, dad. gek., daß man das härtbare I mit einem trocknenden Öl in Ggw. eines Lösungsm. erhitzt, das erhaltene Rk.-Prod. formt, vorzugsweise nach teilweiser oder vollkommener Entfernung des Lösungsm., mit oder ohne Zusatz von Füll- oder ähnlichen Stoffen u. unter Druck u. Hitze oder nur Druck härtet. (Can. P. 331 255 vom 7/1. 1931, ausg. 28/3. 1933.) SARRE.

**René Lécuyer**, Frankreich, *Plastische Masse* zur Herstellung von Figuren, Puppenköpfen, Platten usw., bestehend aus einem Gemisch von Holzmehl (I), Fasermehl von Textilien (II), gepulvertem pflanzlichem Leim (III), gepulvertem Kolophonium (IV) oder einem anderen Harz u. W. Die M. wird bei  $50\text{--}200^\circ$  gepreßt, u. zwar in Formen, die mit Löchern u. Kanälen versehen sind, damit die sich entwickelnden Dämpfe entweichen können. Z. B. besteht eine M. zur Herst. von Köpfen aus  $20\text{--}35\%$  I,  $5\text{--}15\%$  II,  $20\text{--}50\%$  III,  $10\text{--}20\%$  IV u.  $30\text{--}60\%$  W. (F. P. 764 510 vom 24/12. 1932, ausg. 23/5. 1934.) SARRE.

**Celluloid Corp.**, Newark, N. J., V. St. A., *Herstellung von Formstücken* aus thermoplast. Massen, insbesondere Cellulosederiv. Je ein bestimmtes Quantum mit  $45\%$  Weichmachern versetzten Celluloseacetats wird in einer Anzahl von kreisförmig angeordneten Kammern auf  $170^\circ$  erhitzt u. unter hohem Druck durch kurze enge Düsen unmittelbar in die gekühlten Formen gepreßt, wo die M. gleichmäßig schnell erstarrt. (E. P. 413 806 vom 9/3. 1933, ausg. 16/8. 1934. A. Prior. 9/3. 1932.) SALZMANN.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

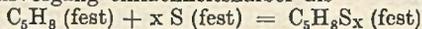
**Archibald T. Mc Pherson** und **Arthur D. Cummings**, *Der Brechungsindex von Kautschuk*. Der Brechungsindex von verschiedenen handelsüblichen Sorten Plantagenkautschuk, von sogenanntem gereinigtem Kautschuk, von binären Mischungen von Kautschuk mit verschiedenen Füllstoffen, sowie von unvulkanisierten u. vulkanisierten Mischungen von Kautschuk mit von  $0\text{--}19\%$  steigenden Mengen S wurde in einem speziell dafür adaptierten ABBE-Refraktometer mittels einer Totalreflexionsmethode bestimmt. Der gemittelte Brechungsindex  $n_D^{25}$  von Plantagen-Heveakautschuk betrug unabhängig von der Herstellungsweise bzw. dem Geh. an natürlichen

Begleitstoffen 1,5188, von gereinigtem Kautschuk 1,5190. Bei einzelnen untersuchten Proben Wildkautschuk verschiedener Herkunft beliehen sich die Werte von  $n_D^{25}$  auf 1,5191—1,5242. Mastizieren des Kautschuks hatte keinen Einfluß auf den Brechungsindex, ebensowenig die Zufügung von in Kautschuk unl. Füllstoffen, wie Kreide, Schwerspat, Titanweiß, Gasruß u. Zinkstearat. Nur ZnO verursachte eine Veränderung des Brechungsindex, vermutlich infolge Bldg. l. Salze nach Rk. mit einem natürlichen Begleitstoff des Kautschuks. S in Lsg. erhöht den Brechungsindex von Kautschuk um 0,0016, Phenyl- $\beta$ -naphthylamin um 0,0015 je  $\%$ . — Der Brechungsindex von vulkanisierten Mischungen von gereinigtem Kautschuk mit S kann durch folgenden Ausdruck wiedergegeben werden:

$$n_D^t = 1,5190 + 0,00370 S_c - 0,00035 (t - 25),$$

wobei  $S_c$  den prozentmäßigen Geh. an gebundenem S zwischen den Grenzen 0 u. 16 $\%$ , u.  $t$  die Temp. in Celsiusgraden zwischen 10 u. 75° bedeutet. — Die Brechungsindex-Temp.-Kurve von Mischungen, die mindestens 19 $\%$  gebundenen S enthalten, zeigt bei 17° einen Richtungswechsel, der mit dem Übergang von Weich- in Hartgummi zusammenhängen dürfte. (J. Res. nat. Bur. Standards 14. 553—62. Mai 1935.) RIEBL.

**Archibald T. Mc Pherson und Norman Bekkedahl**, *Reaktionswärme des Systems: Kautschuk-Schwefel*. Die bei der Vulkanisation von Kautschuk (Fine Pale Crepe bzw. sogenanntem gereinigtem Heveakautschuk) mit steigenden Prozentsätzen S (0—32 $\%$ ), entsprechend den Formeln  $C_5H_8$  bis  $C_5H_8S$ , auftretende Rk.-Wärme ( $\Delta H$ ) wurde bei konstant gehaltener Vulkanisationstemp. von 175° in einem speziell dafür konstruierten Isothermalcalorimeter gemessen; ferner wurde der Unterschied der Wärmekapazität von unvulkanisierter bzw. vulkanisierter Kautschuk-Schwefelmischung zwischen der Raumtemp. (25°) u. der konstanten Vulkanisationstemp. (175°) bestimmt u. mittels der gefundenen Werte die Rk.-Wärme bei 175° auf 25° reduziert. — Wenn man den Vulkanisationsvorgang einfachheitshalber als



darstellt, nimmt die Rk.-Wärme der Vulkanisation linear mit  $x$  zu von  $x = 0$  bis  $x = 0,5$ , bei welchem Punkt ein Knick auftritt, worauf ein weiterer linearer Verlauf mit geändertem Richtungswinkel von  $x = 0,5$  bis  $x = 1,0$  folgt. Dieser bei  $x = 0,5$  auftretende Knick in der Rk.-Wärme—S-Geh.-Kurve (entsprechend 19 $\%$  gebundenen S) weist auf einen in 2 Stadien erfolgenden Vulkanisationsverlauf (Übergang von Weich- zu Hartgummi?), wobei im ersten Stadium eine größere Rk.-Wärme auftritt als im zweiten Stadium, eine Auffassung des Vulkanisationsprozesses, die im übrigen keineswegs neu ist. (J. Res. nat. Bur. Standards 14. 601—13. Mai 1935.) RIEBL.

**Kurt H. Meyer und Cesare Ferri**, *Über die Elastizität des Kautschuks*. Die seinerzeit von K. H. MEYER, VON SUSICH u. VALKÓ aufgestellte Theorie der Elastizität von Kautschuk (C. 1932. II. 346), wodurch die treibende Kraft bei der Rückfederung gedehnten Kautschuks auf die Wärmebewegung u. nicht auf die potentielle Energie des Systems zurückgeführt wird, wurde mittels Unterss. vulkanisierter Kautschukproben in einem adaptierten POLANYI-Dynamometer unter Zugrundelegung thermodynam. Überlegungen erhärtet. Es konnte nach Ausschaltung der irreversiblen Relaxationserscheinungen gezeigt werden, daß in stark vulkanisiertem Kautschuk (8 $\%$  S), der bei Dehnung keinerlei Krystallinterferenzen im Röntgenbild erkennen läßt, die innere Spannung direkt proportional mit der absol. Temp. zu- bzw. abnimmt. Daraus wird gefolgert, daß die Dehnungsarbeit quantitativ in Wärme umgewandelt wird, eine Änderung der inneren Energie dabei aber keine Rolle spielt. Die Rückfederung gedehnten Kautschuks findet dann die folgende Erklärung: Die Wärmebewegung ist bestrebt, die infolge der Dehnung einseitig orientierten Polyprenketten in die statist. bevorzugte (wahrscheinlichere) gleichmäßig ungeordnete (isotrope) Lage zurückzuführen (Änderung der Entropie). Infolge der dreidimensionalen Netzstruktur des vulkanisierten Kautschuks ist dies nur durch Kontraktion möglich. Schwach vulkanisierter Kautschuk mit geringerem S-Geh. zeigt ein komplizierteres Verh., da sich bei Dehnung teilweise krystallin. Bereiche bilden, die bei Erwärmung „schmelzen“. Zugleich treten merkwürdige Verzögerungserscheinungen auf. — Während die isotherme Kontraktion bei stark vulkanisiertem Kautschuk der isothermen Expansion eines idealen Gases verglichen werden kann (Arbeit wird als Wärme aus der Umgebung aufgenommen, es ändert sich nur die Anordnung), entspricht der schwach vulkanisierte Kautschuk mehr einem realen Gase oder einer verdampfenden Fl. (bei Kontraktion mehr Wärmeverbrauch als Arbeitsleistung, die innere Energie des Systems vermehrt sich). — Die Tatsache, daß die Spannung in stark gedehntem Kautschuk Größen-

ordnungsmäßig dem „Kohäsionsdruck“ von fl. Paraffinen gleich ist (ca. 1000 kg/qcm), stützt ebenfalls die kinet. Theorie der Elastizität. (Helv. chim. Acta 18. 570—89. 2/5. 1935.)

RIEBL.

**Kurt H. Meyer, Cesare Ferri und W. Hohenemser**, *Theorie der Elastizität des Kautschuks*. Den kristallograph. Ergebnissen von Röntgenunters., zusammen mit dem chem. Befunde u. den bekannten Daten über die Raumerfüllung der C-Atome u. die Größe der Valenzwinkel entspricht nur eine cis-Struktur der Polyprenketten (Fadenmoleküle) des Kautschuks, während dem isomeren KW-stoff Guttapercha die trans-Struktur zukommt. In ungedehntem Zustande sind die Fadenmoleküle des Kautschuks gleichmäßig ungeordnet gelagert; bei Dehnung werden sie parallel orientiert u. schnappen in Gitter ein; bei Kontraktion tritt wieder Desorientierung auf. Bei der Vulkanisation verbinden sich die Fäden mittels S-Brücken zu einer losen dreidimensionalen Netzstruktur. Bei Dehnung u. Kontraktion von stark vulkanisiertem Kautschuk bleibt die innere potentielle Energie unverändert; dagegen ändert sich die Anordnung der Kettenteile. Im gedehnten Zustande sind diese orientiert; die Wärmebewegung sucht durch Kontraktion die wahrscheinlichere, gleichmäßig ungeordnete Lage wieder herzustellen. Bei schwach vulkanisiertem Kautschuk sind die Vorgänge komplizierter wegen des Auftretens krystallin. Bereiche (C. 1932. II. 346 u. vorst. Ref.). Diese kinet. Theorie der Elastizität, die nur auf molekular-morpholog. Überlegungen beruht, läßt eine Rückfederung bei allen amorphen Körpern mit flexibeln, langen Hauptvalenzketten u. loser Netzstruktur erwarten. Tatsächlich ist dies in vielen Fällen konstatierbar (elast. Gewebe, gequollene Cellulosederiv., Phosphornitрилchlorid, elast. Schwefel). (Kautschuk 11. 88—95. Mai 1935.)

RIEBL.

**W. Harold Smith und Charles Proffer Saylor**, *Ätherunlöslicher oder Gel-Kautschuk-Kohlenwasserstoff, seine Lösung, Krystallisation und Eigenschaften*. Gereinigter Kautschuk-KW-stoff, gewonnen aus dem Latex von Hevea brasiliensis durch Dialyse u. Entfernung der Eiweißstoffe wurde unter sorgfältiger Vermeidung jeder Oxydationsmöglichkeit mit Ä. extrahiert u. in eine l. (Sol-) u. eine unl. (Gel-) Fraktion getrennt. Der prozentmäßige Anteil betrug im Mittel ungefähr 75% Sol- u. 25% Gelkautschuk. Die beiden Fraktionen zeigen untereinander große Unterschiede in ihren physikal. Eigg. u. scheinen nicht verschiedene Phasen derselben Molekülart, sondern verschiedene KW-stoffe darzustellen. Durch allmähliche Oxydation des Gelkautschuks ist es möglich, diesen in eine Ä.-l. Form überzuführen u. aus der Lsg. auskrystallisieren zu lassen. Die Krystalle wurden analysiert u. entsprachen in ihrer Zus. der Formel C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>. Nach mancherlei Schwierigkeiten gelang es auch, die opt. Eigg. der Krystalle zu bestimmen u. festzustellen, daß sie denen der Solkautschukkrystalle überaus ähnlich sind. Dagegen zeigt der Gelkautschuk im Gegensatz zum Solkautschuk einen sehr unregelmäßigen Schmelzpunkt, besteht also aus einem Konglomerat verschiedener Molekülarten, besitzt eine beinahe vollkommene Elastizität u. eine sehr hohe Viscosität. Durch chem. Einw. können diese Unterschiede in gewisser Beziehung ausgeglichen werden; z. B. nähern sich die Eigg. von Gelkautschuk, der in Lsg. mit Cl<sub>3</sub>C-COOH behandelt wurde, denen des Solkautschuks, während durch Vulkanisation der Solkautschuk einen dem Gelkautschuk ähnlichen Charakter erhält. (Rubber Chem. Technol. 8. 214—24. April 1935.)

RIEBL.

**W. Harold Smith und William L. Holt**, *Das Verhalten von Sol-, Gel- und Totalkautschuk-Kohlenwasserstoff bei Vulkanisation und Zugdehnung*. Aus Latex von Hevea brasiliensis nach einem besonderen Reinigungsverf. hergestellter Kautschuk-KW-stoff wurde durch Extraktion mit Ä. in eine Sol-(75%) u. eine Gel-(25%)-Fraktion getrennt. Nach Vulkanisation wurden die elast. Eigg. der beiden Fraktionen sowie des totalen, nicht extrahierten Kautschuks bestimmt u. miteinander verglichen. Solkautschuk zeigte die größte, Gelkautschuk die niedrigste Dehnbarkeit (die auf S. 211 angegebenen Moduluswerte sind augenscheinlich miteinander verwechselt, d. Ref.), während der Totalkautschuk dazwischen liegt. Diese Unterschiede sind nicht durch verschiedene Vulkanisationskoeff. (% gebundener S) verursacht, sondern sind für den betreffenden Kautschuk selbst charakteristisch. (Rubber Chem. Technol. 8. 210—15. April 1935.)

RIEBL.

**O. Seide und K. Petrow**, *Altax als Vulkanisationsbeschleuniger*. I. Nachprüfung des Verf. der Herst. von Altax (Dibenzothiazoldisulfid) im techn. Maßstabe, ausgehend von Captax. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlenosti] 11. 401. Dez. 1934.)

SCHÖNFELD.

**N. Medsychowskaja**, *Beschleuniger der Heißvulkanisation von dünnwandigen Fabrikaten*. Für dünnwandige Kautschukgegenstände (Überzüge), dargestellt durch Heißvulkanisation, verwendet Vf. einen mit „M.-I.“ bezeichneten Beschleuniger (Dicke, in h. W. l. Paste). Das Prod. ist ein Gemisch des Kondensationsprod. von *Piperidinpentamethylendithiocarbamat* u.  $\text{CH}_2\text{O}$  (67,8 Teile) mit *Piperidinoleat* u. freiem Piperidin (9,5 Teile Ölsäure, 22,6 Teile Piperidin). Die Gewinnung des Kondensationsprod. erfolgt in zwei Stadien: Piperidin-Pentamethylendithiocarbamat wird dargestellt durch Zugabe von 170 Teilen Piperidin zu 76 Teilen  $\text{CS}_2$  in 10<sup>0</sup>/oig. Bzn.-Lsg. unter Kühlung. Das Dithiocarbamat wird filtriert, mit Bzn. gewaschen u. getrocknet. Ausbeute 97<sup>0</sup>/o der Theorie. 246 Teile des Prod. werden mit 45 Teilen 38<sup>0</sup>/oig.  $\text{CH}_2\text{O}$  versetzt; das gebildete Öl erstarrt sehr bald, es wird filtriert, mit W. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. F. gegen 58<sup>0</sup>, Ausbeute 86<sup>0</sup>/o der Theorie. In das geschmolzene Prod. gibt man die Ölsäure u. das Piperidin unter sorgfältigem Vermischen. Angewandt wurde der Beschleuniger in wss. Lsg. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyslennosti] 11. 420—23. 1934.) SCHÖNFELD.

**C. M. Blow und T. L. Garner**, *Fettsäuren als Weichmacher in Kautschukmischungen*. Der Zusatz von Weichmachern zu Kautschukmischungen verfolgt einen dreifachen Zweck: Erweichung der Mischung, Erhöhung des Dispersionsgrades der Füllstoffe (insbesondere von Gasruß), Aktivierung der Beschleuniger. Eine Methode zur Unters. von Weichmachern in Kautschukmischungen hinsichtlich der beiden erstgenannten Wrkgg. mittels Plastizitätsmessungen, durch Best. des Einflusses auf die Zugfestigkeit, sowie auf den Widerstand gegen Abreibung u. Biegung in einer Gasruß-(Laufsohlen)mischung u. mittels mkr. Feststellung des Dispersionsgrades wird umrissen. Eine Reihe gesätt. u. ungesätt. Säuren der Fettreihe (Stearin-, Palmitin-, Ölsäure u. ähnliche) sowie deren Zink-, Magnesium-, Bariumsalze u. Glyceride wurde nach obengenannter Methode untersucht u. die Ergebnisse der Unters. werden diskutiert; zugleich wird versucht, eine Theorie über die erweichende Wrkg. von Weichmachersubstanzen u. über die Abhängigkeit dieser Wrkg. von den chem. bzw. physikal.-chem. Eigg. der betreffenden Stoffe aufzustellen. Im besonderen wird daneben noch auf die im Verlauf der Unters. festgestellte, merkwürdige Abhängigkeit des Widerstandes gegen Abreibung von der Temp. (zunehmender Widerstand bei Erhöhung der Temp.) hingewiesen. (Trans. Instn. Rubber Ind. 10. 446—67. April 1935.) RIEBL.

**W. F. Jewstratow**, *Einige Daten über die Eigenschaften von Kautschuk aus Chloropren*. Beim Walzen verhielt sich Chloroprenkautschuk ebenso wie natürlicher Kautschuk. Die durch das Walzen hervorgerufene Erweichung ist vorübergehend. Bei Behandeln des Chloroprenkautschuks auf auf 70<sup>0</sup> beheizten Walzen findet weitere Polymerisation statt. Nach 1-jährigem Lagern bei Raumtemp. verändert das Prod. nur wenig seine Eigg. Die Festigkeit einer Chloroprenkautschukmischung mit 10<sup>0</sup>/o  $\text{ZnO}$  u. 2<sup>0</sup>/o Stearinsäure beträgt bis 200 kg/qm. Gemische mit  $\text{ZnO}$  u.  $\text{MgO}$  zeigten größere Festigkeit (290 kg/qm) als solche mit  $\text{ZnO}$ . Harz verringerte die Festigkeit. Die Chloroprenkautschukvulkanisate vertragen gut Erhitzen auf 100<sup>0</sup> in Luft u. auf 150<sup>0</sup> in  $\text{N}_2$ . Die Festigkeit des Gummis steigt nach dem Erhitzen. Bei 150<sup>0</sup> in Luft erhitzt, zers. sich das Prod. zu einem klebrigen Harz. Gegen Kälte ist das Prod. weniger resistent als Naturkautschuk. Chloroprenkautschuk läßt sich mit Gas- u. Lampenruß mischen; beide Rußarten wirken als Verstärker; Optimum 25<sup>0</sup>/o Rußzusatz. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 3. Nr. 3. 20—26. 1934.) SCHÖNFELD.

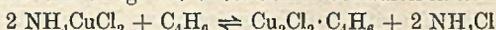
**N. A. Kljukwin**, *Synthese von Divinyl aus einem Gemisch von Äthylen und Acetylen*. Über Gewinnung von Divinyl durch Einleiten von  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$  in ein beheiztes, mit Katalysatoren gefülltes Quarzrohr. Für die Divinylsynthese ist ein 25—30<sup>0</sup>/o  $\text{C}_2\text{H}_2$  enthaltendes Gasgemisch geeignet; von den Katalysatoren bewährt sich am besten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mit dem folgende Ausbeuten an Divinyl zu erzielen sind: 4,5—7,5<sup>0</sup>/o vom eingeleiteten  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 13—22<sup>0</sup>/o vom verbrauchten  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Ungünstig wirkt Ggw. von  $\text{CH}_4$ . Günstigste Temp. 400<sup>0</sup>, weil oberhalb dieser Temp. das  $\text{C}_2\text{H}_2$  der Polymerisation unterliegt u. der Katalysator sich mit C anreichert. Neben Divinyl bildet sich Bzl., gesätt. KW-stoffe,  $\text{H}_2$  u. dgl., sowie hochsd. KW-stoffe. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 3. Nr. 6. 37—41. 1934.) SCHÖNFELD.

**M. A. Lurje, M. N. Maruschkin, W. O. Tschistow und M. A. Schlossberg**, *Cuprochlorid und Diene*. Nachprüfung der Literaturangaben über die Anwendung von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  zur Konz. u. Reinigung von Dienverbb., besonders Divinyl usw. Die orientierenden Verss. wurden mit einem 70<sup>0</sup>/o Divinyl (neben Pseudobutylen etc.) enthaltenden Gas durchgeführt. Für die in einem Orsatapp. durchgeführten Verss.

diente als Absorbens eine gesätt. Lsg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in einer gesätt. wss.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. (100 W., 40  $\text{CaCl}_2$ , 6  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ). Die Lsg. absorbiert in 25 Min. bei Raumtemp. 72 Vol.-% Gasgemisch, worauf, bei wiederholter Anwendung, das Absorptionsvermögen allmählich abnimmt. Im Verlaufe der Absorption entsteht ein hellgelber krystallin. Nd. der Zus.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6$ . Das Absorptionsvermögen der  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lsg. nimmt im allgemeinen ab, 1. mit der Abnahme der Divinylkonz. im Gasgemisch u. 2. mit der Abnahme der  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Konz. in der Lsg. An Stelle von  $\text{CaCl}_2$  kann mit ähnlichem Erfolg  $\text{NaCl}$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verwendet werden zur Bereitung der  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lsg. Von wesentlicher Bedeutung ist das Verhältnis  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 : \text{NH}_4\text{Cl}$  usw. Je mehr  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  im Verhältnis zum  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vorhanden ist, desto mehr wird an der komplexen Cu-Verb. gebildet u. ausgeschieden. Die Abscheidung des Divinyls aus der Lsg. erfolgt vollständig durch Erhitzen bis auf 95°. Die Zers. der komplexen Cu-Verb. erfolgt bei Einw. verschiedener Salze u. Basen, wie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , Pyridin usw. Das Divinyl kann entweder aus der festen Doppelverb. oder aus dem Gemisch mit der Fl., welche einen Teil des Divinyls gel. enthält, abdest. werden. 1 g  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in gesätt. Lsg. (100 g W., 37 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 30 g  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ) absorbiert bei Raumtemp. u. Normaldruck 82 ccm oder 193 mg Divinyl, bei 8° 90,4 ccm. Zusatz von überschüssigem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  zur Lsg. des Salzes in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. steigert die Menge des absorbierten Divinyls. In rein wss. Suspension wird das Divinyl langsamer absorbiert, aber von 1 Mol  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  wird prakt. 1 Mol Divinyl absorbiert;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  beschleunigt also nur die Rk. Auch lufttrockenes  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Pulver absorbiert Divinyl unter Selbsterwärmung u. Verkrustung der M. 1 l W. absorbiert bei 0° 153 ccm, 1 l A. 3,27 l, 1 l n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  4,9 l Divinyl. Es wird empfohlen, die fl. Lösungsm. für  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  durch feste Träger, wie Bimsstein u. dgl. zu ersetzen. — Orientierende Verss. der Absorption von *Piperylen* u. *Cyclopentadien* durch die  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., wobei ebenfalls Ndd. der Komplex-Cu-Verb. gebildet wurden. 1 g festes  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  absorbierte 10 ccm  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 74 ccm  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 128 ccm *Vinylacetylen*. (Synthet. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 3. Nr. 6. 13—18. 1934.)

SCHÖNFELD.

**M. A. Lurje, M. N. Maruschkin, M. M. Afanassjew und A. I. Pimenow.** *Abscheidung von 1,3-Butadien aus einem Gemisch mit anderen Kohlenwasserstoffen über das Cuprochloridbutadien.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Konz. des Butadiens aus den Gasen der Erdölpyrolyse bietet erhebliche Schwierigkeiten. Mit  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  bildet Butadien eine Komplexverb., welche je nach den Rk.-Bedingungen die Zus.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6$  hat. Die Bldg. der Verb. dürfte verlaufen nach der Rk.:



Der Vorgang ist umkehrbar, durch Einw. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf die Doppelverb. läßt sich letztere zerlegen. Aus diesem Grunde nimmt die Geschwindigkeit der Bldg. der Doppelverb. mit der Anhäufung von freiem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ab. Die Rk. läßt sich aber weitgehend verwirklichen, wenn man der Lsg. von  $\text{NH}_4\text{CuCl}_2$  überschüssiges festes  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  zusetzt, so daß durch Inlösengehen von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  die Konz. des  $\text{NH}_4\text{CuCl}_2$  auf gleicher Höhe bleibt. Die Butadien-Cu-Verb. ist ein feinkrystallin., schwach nach Butadien riechendes hellgelbes Pulver. Sie brennt mit schwach rußender Flamme, explodiert nicht beim Erhitzen, Stoß u. dgl. Im geschlossenen Gefäß ist die Verb. unendlich haltbar; zers. sich an feuchter Luft. Beim Übergießen mit konz.  $\text{NH}_4$ - u. Alkalichloridlsgg. entweicht Butadien. Haltbar unter  $\text{O}_2$ -freiem  $\text{H}_2\text{O}$ . Dissoziiert leicht beim Erhitzen. Die Unters. der Dissoziation der Doppelverb. in Abhängigkeit von der Temp. ergab für die Rk. der Bldg. der Cu-Doppelverb. bei Temp. von 0—64,7° den Wert +15 704 cal/Mol. Die Temp. der Zers. bei 760 mm Hg ist gleich 62,5°. Die Verb. entsteht auch aus Butadien u. trockenem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_4\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6 + 15 704 \text{ cal.}$  — Unters. des Rk.-Verlaufs mit festem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  unter Anwendung der GIBBSschen Phasenregel. Es wird gezeigt, daß, ausgehend beispielsweise von einem Gas mit 30%  $\text{C}_4\text{H}_6$ -Geh., die Absorption des  $\text{C}_4\text{H}_6$  bei 27° 94,4% betragen wird, das bei der Zers. vollständig abgegeben wird. Temp. oberhalb 27° sind für den Absorptionsvorgang ungünstig. Die Ggw. von *Vinylacetylen* in den Gasen der Erdölpyrolyse erschwert die Butadienisolierung, weil ersteres ebenfalls mit  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  eine Verb. eingeht. In  $\text{NH}_3$ -Lsgg. mit nicht hohem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Geh. liefert *Vinylacetylen* einen swl. gelben Nd., der sich beim Erhitzen zers.; in hochkonz. Lsgg. von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  bildet *Vinylacetylen* keinen Nd. u. konz. sich in der Mutterlauge, während Butadien-Cu $_2$ Cl $_2$  ausgeschieden wird. So gelingt es, die beiden KW-stoffe zu trennen. Bei Einw. der fl. KW-stoffgemische auf festes  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  wird das *Vinylacetylen* vom  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  sehr gut aufgenommen. Läßt man dagegen festes  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  auf das Gemisch der KW-stoffdämpfe einwirken, so wird das

Vinylacetylen nur zu einem recht geringen Betrage gebunden. Am reinsten ist deshalb das Butadien, das in Dampfform mit festem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in Rk. gebracht wurde. Aus diesen Gründen wird für die Abscheidung des Butadiens festes  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  empfohlen. (Synthet. Kautschuk [russ.: Sintetitscheski Kautschuk] 3. Nr. 6. 19—29. 1934.) SCHÖNFELD.

**B. A. Dolgoplossk**, *Über explosive Gaskonzentrationen bei der Herstellung von synthetischem Kautschuk*. Unters. der Explosionskonz. der bei der Fabrikation von synthet. Kautschuk durch katalyt. A.-Zers. gebildeten Gase, bestehend aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , Divinyl, Butylenen, Ä. usw. Die Unters. erstreckt sich auf die Best. der Explosionsgrenzen von Divinyl, Pseudobutylen, Divinyl-Rektifikat, techn. Aldehyd, des Kontaktgases vor u. nach Reinigung durch die Berieselungstürme u. des Gemisches von Divinylrektifikat mit  $\text{O}_2$  usw. Die Grenzen der Explosion werden durch Drucksteigerung erweitert; durch Verdünnung mit  $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2$  werden diese Grenzen verengert. Die  $\text{N}_2$ - u.  $\text{CO}_2$ -Konz., welche für die Explosionsverhütung erforderlich sind, wurden bestimmt. Cu-Drahtnetz schützt meistens nicht vor der Ausbreitung der Explosionen. Gute Schutzwrkg. hat eine Glaswollschicht. (Synthet. Kautschuk [russ.: Sintetitscheski Kautschuk] 3. Nr. 4. 20—35. 1934.) SCHÖNFELD.

**M. I. Ioffe**, *Zur Verarbeitung der Nebenprodukte bei der Herstellung von synthetischem Kautschuk*. An Nebenprodd. der Fabrikation von synthet. Kautschuk durch Zers. von A. wurde unter Betriebsbedingungen festgestellt: 9,7% Aldehyd (vom Kondensat), 4,2% Aldehyd (vom Rohdivinyl), 6,3% Ä. vom Kondensat u. 2,6% Ä. vom Rohdivinyl, 5,5% höhere Alkohole, 5,3% unl. KW-stoffe, 5,6% Dest.-Rückstände (unl. KW-stoffe), 18% nicht absorbierbares Gas, 3,8% Pseudobutylen. (Synthet. Kautschuk [russ.: Sintetitscheski Kautschuk] 3. Nr. 5. 6—10. 1934.) SCHÖNFELD.

**F. Wergiless**, *Wirkung von Säuren und Alkalien auf Natrium-Divinylkautschuk*. Unters. der Säure- u. Alkaliresistenz von Na-Divinylkautschuk der Plastizität 0,4, Asche 0,34%, Alkalität 0,06%, im rohen Zustande u. in Vulkanisaten. Die zerstörende Wrkg. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Raumtemp. ist am größten bei Vulkanisaten aus Naturkautschuk, geringer bei Chloroprenkautschuk u. am geringsten beim Na-Divinylkautschuk. Bei höherer Temp. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Einw. erhält man dagegen die Reihe Chloropren- > Na-Divinyl- > Naturkautschuk. Gegen  $\text{HNO}_3$  wurde folgende Reihe abnehmender Festigkeit beobachtet: Chloropren- > Naturkautschuk > Na-Divinylkautschuk. HCl ergibt die Reihe: Na-Divinyl- > Natur- > Chloroprenkautschuk. Gegen Alkali zeigen die 3 Kautschukarten annähernd gleiche Resistenz. Bei Temp.-Erhöhung ist die Steigerung des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - u. HCl-Angriffs auf Vulkanisate aus Naturkautschuk größer als bei den synthet. Prodd. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlenosti] 11. 423—31. 1934.) SCHÖNFELD.

**T. L. Garner**, *Die Entwicklung der Prüftechnik für Gummwaren*. Abb. u. Beschreibung von Prüfapparaten für Gummwaren im allgemeinen u. Autoqualitäten im besonderen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 11. 177—80. Mai 1935.) H. MÜLLER.

**S. Ginsburg** und **A. Dereganskaja**, *Bestimmung von Captax in Gummigemischen*. Modifikation der von GALANOW vorgeschlagenen Methode: 10 g feingeschnittenen Kautschuks werden mit Aceton extrahiert; der Trockenrückstand wird mit 50 cem 10%ig.  $\text{NH}_4\text{OH}$  vorsichtig zum Kp. erhitzt. Nach Zusatz von 15—20 g NaCl wird nach Erkalten filtriert u. mit einer NaCl- $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lsg. gewaschen. Das Filtrat wird auf 200—250 cem mit W. verd. u. der Captax mit  $\text{AgNO}_3$  ausgefällt. Die Ag-Verb. wird nach 1—2 Stdn. abfiltriert, mit 2%ig.  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lsg., dann mit W. gewaschen u. bei 80—100° getrocknet. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlenosti] 11. 341—42. 1934.) SCHÖNFELD.

**M. Uschakow** und **A. Galanow**, *Argentometrische Bestimmung von Mercapto-benzthiazol*. (Vgl. GINSBURG u. DEREGANSKAJA, vorst. Ref.) Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 3483 ref. Arbeit. (J. Rubber Ind. [russ.: Shurnal resinowoi Promyschlenosti] 11. 414—20. 1934.) SCHÖNFELD.

**M. A. Liwshitz** und **W. F. Polikarpowa**, *Über die Bestimmung von Divinyl und Pseudobutylen in Destillationsrückständen und Kondensaten*. In der Dest.-Kolonne von PODBIELNIAK gelang es, bei Anwendung von 10—20 g Fl. eine gute Trennung des Divinyls u. Pseudobutylens von den sonstigen Bestandteilen der Dest.-Rückstände (vom Divinyl) zu erreichen. Verwendet wurde ein mit einer Al-Spirale gefülltes Dest.-Rohr (130—135 cm Länge, 6,5—7 mm lichte Weite). Durch Aufsetzen eines Glasrohres von 4—5 cm Durchmesser wird der fraktionierende Teil des Dest.-Rohres isoliert, unter Anwendung von Korkmehl u. dgl. als Isoliermaterial. Zur Dest. dient

ein Rundkolben von 30—35 cm. Die Fl. war so lange dest., bis die Temp. im Dephlegmator auf 15—20° steigt. Die Hauptmenge des Divinyls u. Pseudobutylens geht bei —3 bis 0° über. Das gesammelte Gas wird mit Luft zu 2—2,5 verd. u. darin das Divinyl durch Absorption mit Maleinsäureanhydrid, die Olefine mittels Br<sub>2</sub>-Addition bestimmt. Pseudobutylen ermittelt man aus der Differenz: ungesätt. KW-stoffe u. Divinyl. (Synth. Kautschuk [russ.: Ssintetitscheski Kautschuk] 3. Nr. 5. 24—26. 1934.)

SCHÖNFELD.

**International Latex Processes Ltd.**, Guernsey (Erfinder: **Arthur E. Barnard**), *Kräuseln von Kautschukoberflächen*. Man überzieht eine Unterlage mit Kautschukmilch u. koaguliert von der Unterlage aus, worauf man die äußere Oberfläche der Kautschukmilchschiebt mit einem Quellungsmedium für Kautschuk behandelt. Die Koagulation kann durch Koagulationsmittel oder Elektrophorese erfolgen. Man überzieht eine Tauchform mit einer Mischung aus Koagulationsmittel u. Ton, taucht einige Zeit in Kautschukmilch, läßt danach den Überschuß abtropfen u. taucht in CCl<sub>4</sub>. (F. P. 777 898 vom 3/9. 1934, ausg. 2/3. 1935. A. Prior. 4/10. 1933.) PANKOW.

**International Latex Processes Ltd.**, Guernsey, **Robert Ferrier Mc Kay** und **Jacob Kaye**, Birmingham, *Herstellung von Kautschukwaren aus Kautschukmilch*. Man verwendet Kautschukmilch, die einen Stoff (Oxyde, Hydroxyde von Zn, Mg, Al, Cr, Fe, Carbonate, Borate von Zn, Pb) enthält, der mit einem anderen später zugesetzten Stoff (Alkalisulfate, -chloride, -nitrate, -acetate) unter Bldg. eines in der Wärme oder Kälte wirkenden Koagulationsmittels reagiert. Man überzieht z. B. eine Form mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. u. taucht sie zweckmäßig h. in Kautschukmilch, die ZnO enthält. Ein Behälter aus Gewebe wird mit Kautschukmilch gefüllt, die (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, u. in h. Kautschukmilch getaucht, die ZnO enthält. Ähnlich können Fäden hergestellt werden, die mit einem anderen Koagulationsmittel evtl. nachgehärtet werden können. (E. P. 426 226 vom 4/1. 1934, ausg. 25/4. 1935.) PANKOW.

**New York-Hamburger Gummiwaren Co.**, Hamburg, *Herstellung poröser Hartkautschukwaren*. Man mischt eine Hartkautschukmischung mit der 2- bis 3-fachen Menge organ. Faserstoffe (Baumwolle, Ramie, Seide, Kunstseide) u. vulkanisiert. 200—300 (Teile) Linters werden in eine Mischung aus 100 Kautschuk u. 50 S gemischt, Platten ausgezogen u. mit oder ohne Druck vulkanisiert. Zweckmäßig bestreicht man die Oberfläche mit W., A. oder Seifenslg., wodurch die spätere Benetzungsfähigkeit verbessert wird. Asbest eignet sich als Fasermaterial. Verwendung für Filter, Diaphragmen, Separatoren, Absorptionsplatten. (E. P. 411 983 vom 25/2. 1933, ausg. 12/7. 1934. D. Prior. 27/2. 1932.) PANKOW.

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

**K. Šandera**, *Bericht über den Verlauf der Kampagne 1934/35 in der tschechoslowakischen Republik*. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 59 (16). 332—36. 337—43. 24/5. 1935.) TAEGENER.

**Frank Knowles**, **E. J. Watkin** und **F. W. F. Hendry**, *Eine chemische Untersuchung der Zuckerrübe während des ersten Wachstumsjahres*. Die jungen Pflanzen enthalten 90% der Trockensubstanz u. 76% des Zuckers in den Blättern, bei fast reifen Pflanzen enthalten dagegen die Blätter nur noch 28 bzw. 3%. Der höchste Zuckergeh. (bezogen auf Trockengewicht) wird sowohl im Blatt, wie auch in den Wurzeln im frühen August erzielt. Die Aufnahme von P, Ca u. Cl setzt etwa 1 Monat vor der Reife aus, im Gegensatz zu N u. K. Blätter u. Wurzeln verlieren im letzten Monat beträchtliche Mengen an Phosphat u. Cl, vielleicht durch Ausscheidung durch die Wurzeln. (J. agric. Sci. 24. 368—78. 1934. Chelmsford, East Anglian Inst. of Agriculture.) LINSER.

**Domenico Meneghini**, *Neues aus dem Gebiete der Zuckerindustrie*. In ausführlichen Darst. behandelt Vf. zunächst die Zuckerindustrie (Rohr u. Rübe) im allgemeinen u. unter Berücksichtigung der italien. Verhältnisse im besonderen, kommt dann auf die Entw. der einheim. Rübensamenzucht u. den Zucker in der italien. Rübe zu sprechen u. geht dann — gewissermaßen als Sammelreferat — auf die neueren Bestrebungen zur Verbesserung des Diffusionsprozesses durch die kontinuierliche Diffusion (BERGÉ), die neuzeitlichen Saffreinigungsmethoden nach SPENGLER, TEATINI, DEDEK-VASATKO u. a. u. die Studien über die Kristallisation des Zuckers nach den Arbeiten russ. Forscher u. der zeitgemäßen Maischenarbeit nach WERKSPOR,

LAFFEUILLE u. a. ein. — Einzelheiten im Original. (Chim. e Ind. [Milano] 17. 223—30. April 1935.) TAEGENER.

**Wallenstein**, *Schaum und Schaumbekämpfung in der Zuckerindustrie*. Ursachen des Schäumens (Ggw. von Saponinen, Oberflächenspannung) u. die bisher in der Zuckerindustrie gewöhnlich angewendeten Schaumbekämpfungsmittel (Öle u. Fette). Eine Möglichkeit zur Verhinderung der Schaumbldg. besteht darin, so gut als möglich eine Durchmischung des Saftes oder W. mit Luft oder Gasen (z. B. CO<sub>2</sub> aus Gärungs- oder anderen Zers.-Vorgängen) zu vermeiden. Beim zurückgenommenen Schwemmwasser, bei dem neben den Gärungs- u. Fäulnisprozessen auch noch schaumbildende Stoffe u. mechan. Einflüsse (Abspritzen der Rüben) zur Schaumbldg. Veranlassung geben, können billige Öle zur Abhilfe herangezogen werden, evtl. mit gleichzeitiger Sterilisierung des Betriebswassers. (Zbl. Zuckerind. 43. 329—30. 27/4. 1935.) TAEGER.

**Gaetano Buroni**, *Alte und neue Gedankengänge über die Diffusion*. Es wird besonders die Frage der „schädlichen Räume“ in der Batterie erörtert. Diese toten Räume kann man nicht als „schädlich“ betrachten, da sie mit Fl. angefüllt sind. Sie tragen zur Vergrößerung der Menge des in der Diffusionsbatterie zirkulierenden Saftes bei u. damit (indirekt) zur Schnelligkeit des Saftstromes. — Im allgemeinen kann man sagen, daß sie verantwortlich zu machen sind für eine längere Arbeitsdauer beim Diffusionsprozeß u. die Leistungsfähigkeit der Batterie herabsetzen. Sie sind teilweise mit Luft oder Gasen von Gärungserscheinungen angefüllt. (Ind. saccharif. ital. 28. 107—19. März 1935.) TAEGENER.

**O. Spengler**, *Die moderne Saftreinigung*. Bei der Herst. von Zucker aus Rüben kommt es darauf an, gewisse Bedingungen genauest einzuhalten, da schon kleine Abweichungen sich sehr nachteilig auswirken können. Diese Bedingungen betreffen: die genaue Einhaltung der Endpunkte bei der Vorsecheidung in ihren verschiedenen Abarten, den Einfluß der Erwärmungsdauer der verschiedenen Säfte, die Innehaltung der optimalen Alkalität am Endpunkt der II. Saturation, den CO-Geh. des Sättigungsgases, der möglichst niedrig gehalten werden soll, u. a. Durch eine Reihe von im Institut für Zuckerindustrie ausgearbeiteten Unters.-Methoden ist es möglich, diese günstigsten Bedingungen genau einzuhalten u. trotz Anwendung geringerer Mengen von Atzkalk als bisher Säfte u. Zucker zu erzeugen, deren Beschaffenheit viel besser ist als die der früher erzeugten. (Angew. Chem. 48. 369—72. 22/6. 1935.) TAEGENER.

**R. Salani**, *Das Problem der Saftreinigung*. Nach einigen Vorvers. über die fraktionierte Vorsecheidung des Diffusionssaftes mit Kalkmilch u. unfiltriertem Saft der I. Saturation, empfiehlt Vf. folgende Betriebsvorschrift. Vom Meßgefäß aus wird der Diffusionssaft in das Vorseidegefäß übergeleitet u. gleichzeitig ein Teil des I. Sättigungssaftes, entsprechend 20% des Rohsaftgewichts, zugeführt. Dieser letztere fließt durch 3 Ventile zu, die in verschiedenen Höhen des Scheidegefäßes angeordnet sind, u. deren zugehörige Rohrleitungen einen von unten nach oben zunehmenden Durchgang haben. Durch ein Rührwerk wird für ein schnelles u. gutes Durchmischen beider Saftanteile gesorgt. Die Temp. soll ca. 50°, die Mischdauer etwa 10 Min. betragen. Darauf wird das Saftgemisch durch eine Reihe von Vorwärmern bis zu einer Temp. von 85° angewärmt u. nach den II. Scheidepfannen gepumpt, wo es noch mit 1,5% Kalk behandelt wird. Die Verss. haben ergeben, daß gleichzeitiges u. energ. Durchmischen von Roh- u. Scheidesaft eine bessere Filtration ergibt, als wenn man den Scheidesaft nur in die ganze M. des Rohsaftes einfließen läßt. (Ind. saccharif. ital. 28. 49—54. Febr. 1935.) TAEGENER.

**V. W. Zankl**, *Entfärbung mit aktiver Kohle in oxydierendem und reduzierendem Medium*. Es wird die entfärbende Wrkg. von mit Cl gesätt. Aktivkohle untersucht. Eine derartige Kohle ist verhältnismäßig beständig. Die Entfärbung ist nur dann befriedigend, wenn eine genügende Menge Cl eingeführt ist, um das pH auf 3,5 zu halten. Bei Kohle, die das überschüssige Cl bis auf 3—4% verloren hatte, war der Entfärbungseffekt schlechter als bei unbehandelter Aktivkohle. Das dürfte sich daraus erklären, daß durch die Chlorbehandlung die Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle schon teilweise in Anspruch genommen war, u. auch bei der geringen Menge die Wrkg. des Cl noch nicht zur Geltung gekommen ist. Bei Benutzung kleiner Kohlemengen muß also die Kohle nach der Sättigung mit Cl auch weiterhin in einer Cl-Atmosphäre bleiben, um unter den Bedingungen des untersuchten Verf. eine Entfärbungswrkg. zu erreichen. Entfärbungsverss. mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (0,05%) u. akt. Kohle zeigten, daß bei Carboraffin eine arithmet. Addition der Effekte des Sulfits u. der Aktivkohle erfolgte, während bei

Norit die Wrkg. gleich blieb der Arbeit mit der Kohle allein. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 59 (16). 373—76. 21/6. 1935.)

TAEGENER.

**Peter Pavlas**, *Studien über die Ursachen des Hartwerdens von Filtertüchern*. Vf. bestimmte in aussaturierten Zuckerlsgg. u. Säften den Geh. an CO<sub>2</sub> bei verschiedenen Alkalitäten. Bei den Alkalitäten der I. Saturation schwankte der Geh. an CO<sub>2</sub> von 0,004—0,001%; er ist um so geringer, je kleiner die Alkalität ist. Durch längeres Rühren des aussaturierten Saftes mit dem Schlamm (15 Min.) läßt sich der größere Anteil des CO<sub>2</sub> (50—70%) aus dem Saft entfernen. Das CO<sub>2</sub> ist wahrscheinlich als Zuckeralkalcarbonat gebunden, das sich beim Rühren langsam zers. Dadurch wird CaCO<sub>3</sub> ausgefällt, was die Ursache für das Hartwerden der Filtertücher sein kann. Die Menge des durch Rühren entfernten CO<sub>2</sub> war bei verschiedenen Säften nicht annähernd die gleiche. Stark kalkhaltige Betriebsäfte enthalten weniger CO<sub>2</sub>; ihr Geh. an Ca-Salzen vermindert die Menge des aus dem Saft abscheidbaren CaCO<sub>3</sub>. Bei den angegebenen Alkalitäten sind Aminosäuren (z. B. Glutaminsäure) an der Bindung der CO<sub>2</sub>, etwa als Carbamate, nicht beteiligt, sie verhalten sich bei der Saturation wie Kalksalze, die den Zerfall der Zuckeralkalcarbonate zu beschleunigen scheinen, wodurch sich der CO<sub>2</sub>-Geh. in den Säften vermindert. Die Berührung des Schlammes mit dem Saft begünstigt die Ausscheidung des CaCO<sub>3</sub>. Bei einer Verarbeitung von täglich 10 000 dz Rüben lassen sich durch Rühren etwa 15—72 kg CaCO<sub>3</sub> pro Tag (theoret.) entfernen. Das Rühren des Sättigungsstoffes ist also den Betrieben zu empfehlen, die eine starke Versetzung der Filtertücher aufzuweisen haben. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 59 (16). 369—73. 21/6. 1935.)

TAEGENER.

**J. I. Lauritzan** und **R. T. Balch**, *Über das Lagern von geerntetem Zuckerrohr*. Während der Lagerung des Zuckerrohres in der Fabrik vor der Verarbeitung entstehen mitunter bedeutende Verluste durch Inversion u. andere chem. Veränderungen. Eingehende Vers. ergaben, daß Bespritzen des in kleinen Haufen gelagerten Rohres Zuckerverlusten bei allen Rohrvarietäten vorbeugt. Reiferes Rohr unterliegt weniger schnell Zerstörungen. (Int. Sugar-J. 37. 99—104. März 1935.)

TAEGENER.

**L. S. Birkett**, *Löslichkeitsverhältnisse von Trinidad-Rohrsäften*. Um eine Grundlage für die wissenschaftliche Kochkontrolle zu erhalten, wurden die Löslichkeitsverhältnisse von Rohrsäften untersucht. Die Löslichkeit der Saccharose in unreinen Lsgg. hängt unter sonst konstanten Bedingungen von der Natur der Verunreinigungen ab. Zur Unters. gelangten Melassen, deren Sättigungskoeff. bestimmt wurden. Das Prinzip beruht auf folgendem: Wird Melasse verdünnt u. Zucker im Überschuß zugefügt, so geht der Zucker solange in Lsg., bis die entstandene Lsg. von Saccharose u. Nichtzuckerstoffen in bezug auf Saccharose bei der Temp. gesätt. ist, bei der die Lsgg. gehalten werden. Auf diese Weise ist es möglich, gesätt. Lsgg. von Saccharose in Ggw. von Nichtzuckerstoffen von Säften zu erhalten, aus denen Melassen entstehen. Die Kenntnis der Zus. der gesätt. Lsgg. gibt Aufschluß bzgl. des Einflusses der Nichtzuckerstoffe der Säfte auf die Löslichkeit der Saccharose. Zur genauen Best. des Geh. an Trockensubstanz wurden die Reinheitsquotienten der verd. Melassen u. ihre refraktometr. Werte verwendet. Aus diesen Werten u. den refraktometr. Trockensubstanzen der gesätt. Lsgg. wurden dann die wahren Reinheiten, der Trockensubstanzgeh. u. der Sättigungskoeff. der untersuchten Lsgg. berechnet. — Aus den Versuchsergebnissen leitet Vf. eine Gleichung ab, um den Sättigungskoeff. bei beliebigen Reinheiten ermitteln zu können. (Int. Sugar-J. 37. 95—97. März 1935.)

TAEGENER.

**Max Speter**, *Wasserbestimmung auf dielektrischem Exluanwege*. Beschreibung des Dielektrometers u. seiner Benutzung unter Verwendung von Exluan zur schnellen Best. des W.-Geh. auf dielektr. Wege. — Vf. empfiehlt die Anwendung in der Zuckerindustrie. (Zbl. Zuckerind. 43. 393. 18/5. 1935.)

TAEGENER.

**E. Landt**, *Wasserbestimmung auf dielektrischem Exluanwege*. Antwort auf die gleichnamige Mitt. von SPETER u. Richtigstellung. (Zbl. Zuckerind. 43. 548. 15/6. 1935.)

TAEGENER.

**M. Šanderová** und **K. Šandera**, *Die Bestimmung der Salze (Aschesubstanzen) in Dünn- und Dicksäften*. Festgestellte Abweichungen in den Ergebnissen der konduktometr. u. der gravimetr. Aschebest. beruhten einerseits auf der verschiedenen Umrechnung der Resultate u. auf den verschiedenen Mengen der Einwaage. Die Beschaffenheit des Saftes spielt dabei auch eine Rolle. Es wurde die Leitfähigkeit von Dicksäften verschiedener Konz. für die Aschebest. untersucht. Eine Lsg. von 26,03 g in 100 cm lieferte befriedigende Ergebnisse. Durch Zugabe von 9 g Raffinade (Erhöhung der Polarisation auf nahe 96) oder besser vermittels des von der Polarisation abhängigen

Faktors 0,007—0,008 können die Skalenteile des techn. Konduktometers direkt auf den Aschengeh. übergeführt werden. Zur Berechnung der Asche auf 100 Polarisation wurde der Faktor 0,0132 bestimmt. Er ist von der Polarisation wenig abhängig u. kann deshalb zur Aschebest. — auf 100 Polarisation bezogen — dienen, ohne daß die Polarisation bestimmt werden muß. Aus einer zu diesem Zwecke aufgestellten Kurve kann auch der für die einzelnen Säfte nötige Faktor abgelesen werden; eine Zusammenstellung der Faktoren zur Umrechnung des konduktometr. Aschegeh. in Dicksäften bei den Polarisationen von 52—67,5 ist beigegeben. Die Erkenntnisse bei Dicksäften können auch für die Beurteilung der Verhältnisse bei den Dünnsäften verwendet werden. — Die Einschaltung von Reduktionswiderständen ermöglicht es, den Aschengeh. ohne Umrechnung abzulesen. (Z. Zuckerind. öchoslov. Republ. 59 (16). 345—51. 353—55. 7/6. 1935.)

TAEGENER.

**K. Smolenski und T. Pietrzykowski**, *Die konduktometrische Bestimmung der Asche in Rüben-Rohsäften*. Für die Bewertung von Rüben u. Rübensäften kann die Best. ihres Aschengeh. wertvolle Dienste leisten. Es besteht eine ziemlich genaue Proportionalität zwischen der elektr. Leitfähigkeit des Rübensaftes (entsprechend verd.) u. seinem Geh. an Asche u. Nichtzuckerstoffen. Das Verhältnis des Nichtzuckergeh. im Rübenrohsaft zum Aschengeh. ist beinahe konstant u. beläuft sich auf etwa 5,2; auch für Preß- u. Digestionssaft aus Zuckerrüben ergibt sich beinahe der gleiche Wert. Das beweist, daß der Geh. an Asche ein genaues Maß für die in dem betreffenden Saft enthaltene Nichtzuckerstoffmenge ist. Da die elektr. Leitfähigkeit dem Aschengeh. proportional ist, kann dieselbe als Maß für die Beschaffenheit u. damit für den Fabrikationswert von Rüben bzw. Rübensäften herangezogen werden. Vff. haben eine genaue Methode für diese konduktometr. Aschenbest. im Rübensaft ausgearbeitet u. Preß-, Diffusions- u. Digestionssäfte (nach der Berliner Institutsvorschrift) untersucht. Säfte mit niederer Reinheit u. höherem Aschengeh. zeigten gleichzeitig auch ein höheres Verhältnis zwischen der elektr. Leitfähigkeit u. dem Geh. an Asche an. Um die Änderung der elektr. Leitfähigkeit auf Einheit der Trockensubstanz möglichst genau auszudrücken, wurden die ermittelten Leitfähigkeitswerte bei verschiedenen Konz. auf 1 g Trockensubstanz in 100 cem Lsg. als Funktion der Konz. des Saftes bezogen; sie nimmt mit steigendem Geh. an Trockensubstanz der zu untersuchenden Lsg. ab. Diese Änderungen (immer bezogen auf 1 g Trockensubstanz) als Funktion der Konz. des betreffenden Saftes sind immer dieselben u. hängen nicht von dem Geh. des Saftes an Asche (bei Zuckerrüben) u. von der Art der Extraktion (bei Rüben- bzw. Diffusionssaft) ab. Zum Schluß befassen sich Vff. mit der Anwendung dieser Methode in Rübenzuchtlaboratorien für verschiedene Rübenspielarten. (Sucrerie belge 54. 321—30. 344—53. 15/5. 1935.)

TAEGENER.

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**W. F. Donath, D. R. Koolhaas und A. G. Van Veen**, *Nahrungsmitteltabellen*. Tabellen über Zus. von ostind. Nahrungsmitteln. Über Einzelheiten vgl. Original. (Geneeskund. Tijdschr. Nederl.-Indië 75. 426—46. 1935. Sep.)

GROSZFELD.

—, *Abkühlung von Lebensmittelkonserven*. Einige praktische Punkte zur Erwägung dabei. Hervorhebung der Überlegenheit der Sprühkühlung in der Wrkg. (Food Manuf. 10. 206—07. Juni 1935.)

GROSZFELD.

**F. E. Nottbohm und F. Mayer**, *Über das Vorkommen von Betain in Weizenkleie*. (Vgl. C. 1934. I. 3671.) Ein MgO-Auszug aus Weizenkleie bestand zum größten Teil aus Betain. Angaben von SCHULZE u. PFENNINGER (1911) über geringen Bctaingeh. von Haferphosphatid wurden bestätigt; für Zus. von Phosphatiden aus Haferflocken werden Analysen mitgeteilt. Zur Darst. von Betain aus Weizenkleie wird ein Verf. beschrieben u. der Bctaingeh. zu 0,35% gefunden. Am Aufbau des Hafer- u. Kleiephosphatids, dessen Eigg. u. Zus. beschrieben werden (P. L.-Zahl = 3,44), scheint Betain nicht beteiligt zu sein. Zwischen P. L.-Zahl u. N-Substanz von Pflanzensamen besteht positive Korrelation (Tabelle). Die Hauptmenge des Betains wird im zuckerhaltigen Anteil des Extraktes gefunden; Vorliegen einer Betainzuckerverb. wurde nicht gefunden, ist aber möglich. (Z. Unters. Lebensmittel 69. 289—300. April 1935. Hamburg, Hygien. Staatsinst.)

GROSZFELD.

**N. Grjasnow und E. N. Alexejewa-Rukina**, *Extraktion von Eiweiß aus Kleie*. Um die Bedingungen einer besseren Assimilierbarkeit der Eiweißstoffe der Kleie zu ermitteln, wurde eine Reihe von Autolyseverss. durch Behandlung der Kleie mit W.

in einem Thermostaten bei 40° durchgeführt. Es zeigte sich, daß von 100 g Kleie 8,75 g des Eiweißes nach diesem Verf. extrahiert werden. Die Eiweißkonz. in der Lsg. beträgt unter diesen Bedingungen 1,75% gegenüber 3,8% in der Milch. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniya] 3. Nr. 3. 68—69. 1934. Swerdlowsk, Ural. Inst. für Volksernähr., Biochem. Abt.) KLEVER.

**C. E. Mangels und J. J. Martin jr.**, *Einwirkung verschiedener Puffer und Substrattypen auf die Diastase von Weizenstärke*. Weizenmehl produziert mehr Maltose mit SØRENSEN'S Phosphatpuffer, als mit MC ILVAINES oder WALPOLES Puffer. ILVAINE-Puffer zeigt ein Optimum bei  $p_H = 5,0$ , SØRENSEN-Puffer bei  $p_H = 5,2$  bis 5,6 u. WALPOLE-Puffer hat bei Mehl als Gärsubstrat kein Optimum. Bei Verwendung von reiner Rohstärke u. Malz u. Takadiastase geht das  $p_H$ -Optimum mehr nach der alkal. Seite, bei Verwendung gekochter Stärke mehr nach der sauren Seite. Gleiche Enzymmengen setzen unter gleichen Bedingungen 60—70% gekochte Stärke u. nur 2% Rohstärke zu Zucker um. (Cereal Chem. 12. 256—68. Mai 1935.) HAEVECKER.

**Th. Ruemele**, *Über das Mehlfett*. An Verss. an 2 Mehlen mit schwachem u. kräftigem Kleber, einmal nach, einmal ohne Entfettung, wurde gefunden, daß der Fettgeh. der Lsg. der Klober entgegenwirkt. Kleber entfetteter Mehle gehen leichter in Lsg. Während aber Entfettung kräftiger Mehle bei Prüfung der Quellfähigkeit eine rund 50% vergrößerte Löslichkeit herbeiführt, war bei einem schwachen Mehl die Löslichkeit des nicht entfetteten Mehles um 20% größer. Für die Backfähigkeit ist Entfettung von nachteiligem Einfluß. (Z. Unters. Lebensmittel 69. 355—63. April 1935. Bukarest.) GROSZFIELD.

**Henri Colin und Henri Belyal**, *Die Glucide im Mehl und im Teig*. Die l. Kohlenhydrate machen höchstens 1% des Getreidemehls aus; davon sind 0,1—0,15% reduzierende Zucker, ca. 0,25% Saccharose u. der Rest Lävösin; die Gesamtmenge ist opt. neutral u. zeigt nach Hydrolyse  $[\alpha]_D = -55^\circ$  (Mittelwert). Kleie u. Keime enthalten kein Lävösin, erstgenannte enthalten mehr Saccharose, letztere außer Saccharose auch Raffinose. — Wenn man das Mehl zum Teig anrührt (100 g Mehl + 60 ccm 1,5%ig. Salzwasser) u. 4 Stdn. bei 27° aufbewahrt, bildet sich reichlich Maltose, Saccharose u. Lävösin werden merklich nicht hydrolysiert. — Nach Zusatz von Preßhefe geht der Teig schnell auf. Nach 1 Stde. ist die Saccharose verschwunden; der Maltosegeh. des mit Hefe versetzten Teiges nimmt anfangs zu u. geht dann stark zurück; die Hydrolyse des Lävösin's vollzieht sich langsamer (nach 4-std. Gärung ist noch die Hälfte vorhanden). — Wird das Mehl durch Behandlung mit sd. A. von 85 Vol.-% sterilisiert, so besitzt der Teig keine diastat. Wrkg. — Aus den Verss. ergibt sich, daß bei weißen Mehlen nicht die darin enthaltene Saccharose, sondern vielmehr die durch Amylyolyse entstehende Maltose ausschlaggebende Bedeutung für die Gärung des Brotteiges besitzt u. daß das Lävösin zum Teil unverändert bleibt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 2032—34. 12/6. 1935.) ELSNER.

**Frank H. Sedgwick**, *Moderne Konditoreiaromastoffe*. Folgende Gruppen werden unterschieden u. besprochen: Natürliche Fruchtäuszüge, gegebenenfalls durch äth. Öle u. Kunstaroma verstärkt oder durch Zusatz von Fruchtsaft verbessert, synthet. Aromen u. äth. Öle in alkoh. Lsg. (Food. Manuf. 10. 196—99. Juni 1935.) GROSZF.

**I. Treiman**, *Agar-Agar aus den Rotalgen des Küstengebietes des fernen Ostens*. Die angegebene Methode zur Herst. von Agar-Agar aus der Rotalge *Ahmfeltia plicata* unterscheidet sich von den sonst üblichen Methoden dadurch, daß die Algen nicht mit W. oder angesäuertem W. ausgekocht werden, sondern Alkali zugesetzt wird (Soda). Das erhaltene Agar-Agar ist von sehr hoher Qualität. (Bull. Far Eastern Branch Acad. Sci. USSR. [russ.: Westnik dalnewostotschnogo Filiala Akademii Nauk SSSR] 1933. 109—14.) KLEVER.

\* **Zofja Markuze**, *Vitamingehalt des Honigs*. Nach der biol. Prüfung enthält Honig kein Vitamin A, B<sub>1</sub>, C u. D, dagegen geringe Mengen Vitamin B<sub>2</sub>. (Arch. Chemji Farmacii 2. 175—82. 1935.) SCHÖNFELD.

**I. A. Smorodinzew und N. N. Krylova**, *Veränderung des Acidobase(A/B)-Koeffizienten in Beziehung zur Temperatur und Konservierungsdauer des Fleisches*. (Vgl. C. 1934. II. 357.) Der Koeff. A/B der besseren unreifen (noch warmen) Fleischsorten bleibt unter 1. Während des Autolysevorganges (Reifung des Fleisches) steigt A/B in 48 Stdn. auf das 5—6-fache. Gegen die 72. Stde. stabilisiert sich A/B auf einem 3-mal höheren Niveau als 1 Stde. nach dem Schlachten, nämlich auf 2—3. Die Höhe der Temp. bei der Aufbewahrung (4—36°) ändert nicht den Verlauf der Variationskurven für A/B. Bei 36° ist der Höchstwert für A/B 24 Stdn. früher als bei 4° erreicht.

Die Faktoren *A/B* variieren in entgegengesetzter Richtung während des Autolysevorganges. Künstlicher Zusatz von Säuren kann den Reifungsvorgang des Fleisches beschleunigen u. seinen Geschmackswert verbessern. Beurteilt nach den Änderungen von *A/B* geht der Reifungsvorgang des Fleisches bei 4° in der 72. Stde. nach dem Schlachten zu Ende. (Bull. Soc. Chim. biol. 16. 1344—51. 1934. Moskau, Institut de recherches scientifiques de l'industrie des viandes.) GROSZFELD.

**Gulbrand Lunde** und **Hans Kringstad**, *Untersuchung über den Bleigehalt in Sardinen*. Vff. untersuchen Sardinenkonserven verschiedener Herkunft auf ihren Pb-Geh. Bei norweg. Fabrikaten lag der Pb-Geh. stets sehr niedrig ( $\leq 2,71$  mg pro kg), wovon 0,1 mg pro kg ein natürlicher Bestandteil der frischen Fische sind, während der Rest größtenteils während des Fabrikationsprozesses aufgenommen wird (nur sehr wenig stammt aus der Verpackung selbst). Es kommen aber auch Sardinenfabrikate anderen Ursprunges mit höheren Pb-Gehh. vor. (Tidsskr. Hermetikind. 21. 121—23. April 1935.) WILLSTAEDT.

**Robert Dudzius**, *Milchsäure für Marinaden*. Bericht über günstige prakt. Erfahrungen. Angabe von Rezepten. (Braunschweig, Konserven-Ztg. 1935. Nr. 26. 3—5. 26/6.) GROSZFELD.

**A. E. Scharpenak**, **O. N. Balaschowa**, **J. N. Ssolowjewa** und **O. M. Koritzkaja**, *Der Gehalt der Eiweißstoffe von Keta-Kaviar an Aminosäuren*. Es wurde die Zus. der Eiweißstoffe von Kaviar bezüglich der Aminosäuren bestimmt u. mit der Zus. des Eigelbs von Hühnereiern verglichen. Der Kaviar enthält weniger Arginin, Tryptophan u. Cystin, dagegen mehr Histidin, Lysin, Phenylalanin u. ganz besonders mehr Monoaminosäuren (Alanin, Valin u. Leucin). (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 3. Nr. 4. 78—83. 1934. Moskau, Zentralinst. für Volksernähr.) KLEVER.

**Lowell B. Kilgore**, *Eidotter „macht“ die Mayonnaise*. Die zu weiche Konsistenz von frischem Eidotter, dem besten Emulgierungsmittel, beruht auf seinem hohen Geh. an freiem W. Zusatz von Salz (5—7% der Ausgangsmischung) bindet dieses W. u. verbessert dadurch die Konsistenz. Ähnliches Ergebnis mit entfettetem Senfmehl. Gefrierdotter bildet nach dem Auftauen an sich eine Paste von richtiger Konsistenz. Der Essigzusatz darf höchstens  $\frac{1}{2}$  des Öls betragen. Bei mittlerem oder niedrigem Eigh. kann Ausgehen von etwas fertiger Mayonnaise beim Emulgieren Vorteile bieten. Oberhalb eines gewissen Mindestdottergeh. (etwa 5—9%) beruhen Unterschiede im Charakter einer Mayonnaise auf der Herstellungsart, nicht auf dem Dottergeh. Von frischem Dotter genügt dabei weniger als von gefrorenem. (Food Ind. 7. 229—30. Mai 1935. Washington, Colloid Research Lab.) GROSZFELD.

**R. B. Becker** und **P. T. Dix Arnold**, *Einfluß von Jahreszeit und fortschreitender Lactation auf den Butterfettgehalt von Jerseymilch*. (J. Dairy Sci. 18. 389—99. Juni 1935. Gainesville, Florida Agricultural Experiment Station.) GROSZFELD.

**A. O. Shaw** und **A. L. Beam**, *Die Wirkung von Mastitis auf Milchproduktion*. Zwischen Milchertrag, Butterfettmenge u. Butterfettgeh. aus gegenüberliegenden nichtinfizierten Eutervierteln der Kuh besteht nur geringe Variation, große bei einseitiger Infektion des Euters. Mastitisinfektion verminderte die Produktion an Milchfett um 22, an Butterfett um 24%. (J. Dairy Sci. 18. 353—57. Juni 1935. Penna, The Pennsylvania State College.) GROSZFELD.

**D. H. Udall**, *Nachweis und Verhütung von Mastitis*. Natur der Krankheit, Erkennung u. Bekämpfung, Anwendung des Melkbechers (Strip-cup), Bromthymolblau u. ähnliche Proben. Haltbarkeitseigg. der Milch, physikal. Euterprüfung, bakteriolog. Milchprüfung. (Annu. Rep. int. Ass. Dairy Milk Inspectors 23. 35—50. 1935. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) GROSZFELD.

**Neumüller**, *Weidneritgel und der gelbe Gall*. Weidneritgel entfaltet erstaunlich hohe Desinfektionskraft, wenn es in solchen Mengen angewendet wird, daß Störung seiner Zus. u. Pufferung nicht eintritt. Die Wrkg. kann bei alkal. Rk. erlöschen. Da bei Anwendung als Gleitmittel (Melkfett) nur mit geringen Mengen gearbeitet werden kann, ist vor übertriebenen Erwartungen damit bei der Galtbekämpfung zu warnen. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 45. 329—31. 1/6. 1935. Jena, Tierseuchenstelle.) GROSZFELD.

**James A. Tobey**, *Pasteurisierung und die Gerichte*. Überblick über die amerikan. Rechtslage. (Annu. Rep. int. Ass. Dairy Milk Inspectors 23. 109—18. 1935. New York, The Borden Company.) GROSZFELD.

**J. L. Perlman**, *Die Wirkung der Hitze auf Phospholipide der Milch*. Entgegen früheren Literaturangaben wurde nicht bestätigt, daß Erhitzen allein Zers. von Lecithin

u. verwandten Phospholipoiden in Milchprodd. verursacht. Gewisse Bakterien aber erzeugen Enzyme, die die Phospholipide der Milch abbauen (Rückgang von 30,15 auf 13,53 bzw. 10,81 mg-% nach 24 bzw. 48 Std. bei 37°). (J. Dairy Sci. 18. 125 bis 128. Febr. 1935. Albany, New York State Dep. of Agriculture.) GROSZFELD.

**B. H. Webb**, *Farbstoffentwicklung in Lactoselösungen während des Erhitzens mit besonderer Berücksichtigung der Farbe von evaporierter Milch*. Reproduzierbare Farbstandards zur Messung der Farbe von Lactoselsgg., in denen Erhitzen verschiedene braune Farbtöne hervorgerufen hatte, werden beschrieben u. nach dem Munsell-system der Farbmessung zahlenmäßig bestimmt (Tabelle im Original). Ggw. von  $PO_4^{3-}$  in Lactoselsg. beim Erhitzen wirkt spezif. auf Entstehung von Dunkelfärbung. Die Farbstoffentw. beim Erhitzen wird verstärkt mit zunehmender Konz. an  $(OH^-)$ , Lactose, Aminosäuren,  $NH_4$ -Salzen, Phosphat u.  $O_2$ . Ggw. von Cu u. Fe beschleunigt die Farbkr. Sn verzögert sie. Von Formaldehyd wirkt eine sehr kleine Menge begünstigend, eine größere hemmend.  $NaHSO_3$  verhindert völlig das Auftreten einer Färbung. Bei Ggw. von Aminosäuren oder Proteinen beim Erhitzen ist die Farbe wahrscheinlich durch Bldg. eines Komplexes aus Lactose u. Aminogruppe, sowie durch Polymerisation des Zuckers zu Lactocaramel bedingt. Beide Rkk. können bei dem in Milch gefundenen pH eintreten. Ein wirksames Mittel zur Verhütung der Farbstoffentw. in Lactoselsgg. beim Erhitzen, geeignet zur Aufbesserung der Farbe von evaporierter Milch, wie sie bei der Sterilisation entsteht, wurde nicht gefunden. Indes stützen die gefundenen Ergebnisse die Tatsache, daß unerwünschte Nachdunkelung von evaporierter Milch bei der Lagerung bedeutend durch Verkürzung der Lagerungsdauer oder Senkung der Lagerungstemp. vermindert werden kann. (J. Dairy Sci. 18. 81—96. Febr. 1935. Washington, U. S. Dep. of Agriculture.) GROSZFELD.

**G. F. Pollak und M. M. Abramenkow**, *Der Einfluß der Trocknung der Nahrungsmittel auf ihren Stickstoffgehalt*. Es wird vorgeschlagen, bei der N-Best. in Nahrungsmitteln die festen Rückstände vorher zu trocknen u. zu pulvern. Dadurch lassen sich die Rückstände lange Zeit aufbewahren, ohne N-Verluste befürchten zu müssen. (Problems Nutrit. [russ.: Woprossy Pitaniija] 3. Nr. 3. 27—32. 1934. Kiew, Inst. für Pathologie u. Arbeitshygiene.) KLEVER.

**Laura K. Track**, *Kuchenbackmethode zur Untersuchung von Weichweizenmehlen, Standardisierung des Weinsteinzusatzes*. Vf. empfiehlt für Kuchentestbackverss. die in der offiziellen Methode angegebenen 6 g Weinstein u. 3 g Soda. (Cereal Chem. 12. 295—99. Mai 1935. Brooklyn, N. Y., Royal Baking Powder Comp.) HAEVECKER.

**R. Salani und S. Fineschi**, *Beitrag zum Studium der schwer hydrolysierbaren Substanzen des Honigs*. Das Studium der Schnelligkeit der Hydrolyse des Dextrins u. der Zers. des Invertzuckers unter den besonderen Bedingungen von Acidität u. Temp. gestattet es, mit guter Annäherung den Geh. an Dextrin im Honig zu ermitteln u. aus der Regelmäßigkeit des Verlaufes der Hydrolysekurve das Verh. des Dextrins, das verschieden ist von dem anderer Bestandteile des Honigs, die ebenfalls schwer hydrolysierbar, aber weniger widerstandsfähig sind als Dextrin, erkennen zu lassen. (Ind. saccharif. ital. 28. 173—76. April 1935.) TAEGENER.

**R. Salani und S. Fineschi**, *Über die Bestimmung der Glucose und der Fructose*. Auf Grund einer Reihe von Unters. weisen Vf. auf die Bedingungsoptima hin, die bei der Best. der Glucose u. Fructose mittels der oxydierenden Wrkg. einer alkal. J-Lsg. zu beachten sind. — Es werden einige analyt. Daten angeführt, die sich auf die Unters. von Proben von Kunsthonig beziehen, u. daraus Schlüsse auf die Inversionsprodd. gezogen. (Ind. saccharif. ital. 28. 169—72. April 1935.) TAEGENER.

**C. S. Bowers und G. J. Hucker**, *Die Zusammensetzung von Nährböden zur bakteriologischen Milchanalyse*. Verschiedene Abänderungen des vom Committee on Standard Methods empfohlenen Nährbodens lieferten genauere Zahlen von den lebenden Organismen als das jetzt verwendete Medium. Hefextract als Zusatz zum Standardnährboden oder zu Fleischextract erhöht nicht Zahl u. Größe der Kolonien. Zusatz von 0,5 oder 1% Magermilch zum Standardnährboden erhöhte die Kolonienzahl bei Rohmilch um 17—85, bei pasteurisierter Milch um 41%. Das Medium, bestehend aus Trypton 0,5, Glucose 0,1, Agar 1,5% + 0,5% Magermilch, erhöhte die Kolonienzahl gegenüber dem Standardmedium in Rohmilch um 33, in pasteurisierter um 147%. Das heutige Standardmedium fördert gewöhnlich nicht das Wachstum von Mastitistreptokokken bei Plattenkulturen. Hydrolyse der Milch oder des Cascins vor Zusatz zum Standardmedium erhöht dessen Wirksamkeit nicht. (Ann. Rep. int. Ass. Dairy Milk Inspectors 23. 219—31. 1935. New Britain, Connecticut, Board of Health Lab.) GD.

**Wallerstein Co., Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Leo Wallerstein**, New York, N. Y., **Julius Pfannmuller**, North Plainfield, N. J., und **Alfons Noë**, New York, N. Y., V. St. A., *Geliermittel*, das im wesentlichen aus Pektin u. CaCO<sub>3</sub> besteht. Beispiel: 10 g Pektin, 1 g Citronensäure, 0,25 g CaCO<sub>3</sub>, 1 g Weinsäure, 1,66 g gereinigter Weinstein u. 6,1 g wasserfreie Dextrose. (A. P. 1 997 615 vom 18/7. 1933, ausg. 16/4. 1935.) NITZE.

**Wallerstein Co., Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Leo Wallerstein**, New York, N. Y., **Julius Pfannmuller**, North Plainfield, N. J., und **Alfons Noë**, New York, N. Y., V. St. A., *Gelierprodukt*, das im wesentlichen aus Pektin u. MgCO<sub>3</sub> besteht. Beispiel: 10 g Pektin, 1 g Citronensäure, 0,242 g MgCO<sub>3</sub>, 1 g Weinsäure, 1,66 g gereinigter Weinstein u. 6,1 g wasserfreie Dextrose. (A. P. 1 997 616 vom 18/7. 1933, ausg. 16/4. 1935.) NITZE.

**Sardik Inc.**, V. St. A., *Herstellung von Pektin*. Die nach der üblichen Extraktion erhaltenen Pektinlgg. werden unter Zusatz von verzögernd u. klebend wirkenden Stoffen, wie mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glycerin oder Ölen, z. B. Oliven-, Citronen- u. tier. Öl, auf Walzen getrocknet, so daß dünne Pektinfilme erhalten werden, die einen pH-Wert von 3,55—2 haben, sehr porös, in W. leicht dispergierbar u. vollständig l. sind. Der Zusatz zu den Pektinlgg. beträgt auf 100-gradiges Pektin berechnet etwa 4%. Die Pektinfilme sind insbesondere zur Herst. von *Marmeladen* u. dgl. geeignet. (F. P. 775 177 vom 30/6. 1934, ausg. 21/12. 1934. A. Prior. 11/7. 1933.) NITZE.

**W. W. Danilowa**, U. S. S. R., *Reinigung von Agar*. Agar wird mit einer NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. gewaschen. (Russ. P. 35 935 vom 25/7. 1933, ausg. 30/4. 1934.) RICHTER.

**Tabakforschungsinstitut für das Deutsche Reich**, übert. von: **Paul Koenig**, Forchheim, *Anbau von Tabak für Zigaretten*. Die Tabakpflanzen werden in Reihen in einem Abstand von 30—60 cm gezogen. Auch Abstände von 10—15 cm haben befriedigende Ergebnisse gezeigt. Der so gezogene Tabak ist bestem oriental. Zigaretten-Tabak sehr ähnlich u. hat dünne u. hellfarbene Blätter. (A. P. 1 997 369 vom 8/6. 1933, ausg. 9/4. 1935. D. Prior. 8/3. 1933.) NITZE.

**American Tobacco Co.**, New Jersey, übert. von: **Charles G. Maxwell**, Louisville, Ky., V. St. A., *Behandlung von Tabakblättern*. Um die Zigarrendeckblätter weich u. geschmeidig zu machen, werden die Tabakblätter in einer entsprechenden Vorr. aufgehängt u. mit feuchter Luft, die bis 96% Feuchtigkeit enthält, bei etwa 80° F behandelt. Hierfür wird eine Vorr. mit vielen Einzelheiten beschrieben. (A. P. 2 002 120 vom 27/1. 1931, ausg. 21/5. 1935.) NITZE.

**Abraham Wix** und **Sidney Waterfield Bunker**, London, *Behandlung von Tabak*. Bevor der Tabak zu Zigaretten verarbeitet wird, erfährt dieser eine derartige Behandlung mit W., bis er 17—20% W. enthält, worauf eine Trocknung bei 65° bis zu einem W.-Geh. von 10% stattfindet. Dadurch wird die Bldg. der gelben u. grünen Flecke auf dem Zigarettenpapier verhindert. (E. P. 425 695 vom 21/9. 1933, ausg. 18/4. 1935.) NITZE.

**Industrial Dryer Co.**, Stamford, übert. von: **Gordon D. Harris**, Sound Beach, Conn., V. St. A., *Behandlung von Tabak* u. ähnlichen Stoffen, die in einer geschlossenen Kammer stattfindet. Hierbei wird der Tabak mit Gasen, die mit Feuchtigkeit gesätt. sind, durchgewirbelt, wobei die aufgehängten Tabakblätter gleichfalls bewegt werden können. Das Verf. wird an Hand einer besonderen Vorr. beschrieben. (A. P. 2 002 060 vom 2/11. 1929, ausg. 21/5. 1935.) NITZE.

**Lufttechnische Ges. m. b. H.**, Stuttgart, *Anfeuchten hygroskopischer Waren*, insbesondere *Tabak*. Die zu befeuchtenden Materialien werden in einem künstlich erzeugten Nebel zerstäubter Fll. derart gebracht, daß die Materialien von allen Seiten von nahezu ruhendem Nebel umgeben sind. (Schwz. P. 161 304 vom 24/10. 1931, ausg. 1/7. 1933. D. Prior. 7/11. 1930.) NITZE.

**Lufttechnische Ges. m. b. H.**, Stuttgart, *Anfeuchten hygroskopischer Waren*, insbesondere *Tabak*. Ausldg. des Hauptpatents, daß bei der Befeuchtung der Materialien der künstlich erzeugte Nebel zerstäubter Fll., das anzufeuchtende Material oder beide elektr. aufgeladen werden. Das Verf. wird an Hand einer besonderen Vorr. näher beschrieben. (Schwz. P. 175 515 vom 19/10. 1933, ausg. 1/5. 1935. D. Prior. 20/10. 1932. Zus. zu Schwz. P. 161 304; vgl. vorst. Ref.) NITZE.

**Stefan Taussig**, Die Milchleistungsprüfungen in den verschiedenen Ländern. Berlin: Parey 1935. (144 S.) 4<sup>e</sup>. = Berichte über Landwirtschaft. N. F. Sonderh. 107. M. 12.60. [russ.] Mikrobiologische Methoden der Verarbeitung von Soja und Sojamilch. Sammlung von Aufsätzen. Moskau: In-t sernobowych kultur NKS. 1934. (III, 229 S.) 11 Rbl.

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

**F. T. Gogolew**, *Zur Theorie der Trocknung und Lagerung von Ölsamen.* (Unter experimenteller Mitarbeit von **T. N. Schtscherbakow** und **I. G. Geschelina**.) (Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. [russ.: Trudy wssesojuznogozentralnogo nauchnoissledowatelskogo Instituta Shirow] 1934. Nr. 4. 5—39.) SCHÖNFELD.

**F. T. Gogolew**, *Untersuchung und Analyse der Arbeit des Trockners von Ölsamen.* (Versuche mit **M. W. Karpow**.) (Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. [russ.: Trudy wssesojuznogozentralnogo nauchnoissledowatelskogo Instituta Shirow] 1934. Nr. 4. 40—84.) SCHÖNFELD.

**Rob. Heublum**, *Zur Ölgewinnung aus der Wärmepfanne nach dem Skipin-Verfahren.* Übersicht der russ. Arbeiten (vgl. C. 1934. I. 2677) über das SKIPIN-Verf. (Margarine-Ind. 28. 99—101. 1935.) SCHÖNFELD.

**M. Sato**, **T. Inaba** und **K. Kitagawa**, *Über die Extraktion der fetten Öle mit Alkohol.* I. Löslichkeiten einiger Pflanzenöle. Es wurde die Löslichkeit von Erdnußöl, Sesam- u. Baumwollsaatöl in A. von 99,12, 95,13 u. 90,76% untersucht u. die Löslichkeit sowie die krit. Tempp. (Trübungspunkte) graph. dargestellt. Die 3 Öle ergeben ganz analoge Kurven; die krit. Temp. steigt bei Verminderung der A.-Konz. sehr stark an. II. *Extraktion von Erdnußöl.* Die Ölausbeute nimmt zu mit der Temp. u. der A.-Konz., die Ausbeute an Gesamtextrakt ist aber nicht der Ölausbeute proportional. Für die Erdnußölextraktion erwies sich eine A.-Konz. von 92 Gew.-% u. eine Temp. von 78° am zweckmäßigsten. Der Extraktionsrückstand ist hinsichtlich Farbe, Geruch, Proteingeh. usw. den Preßrückständen überlegen, das extrahierte Öl ist beinahe frei von freien Fettsäuren u. sehr hell. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 718B—21B. 1934. Dairen. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

**H. Schmalfuß**, **H. Werner** und **A. Gehrke**, *Zum Aldehydigwerden gereinigter Fette.* II. *Wärme und Aldehydigwerden.* Es wurde, in Fortsetzung der Verss. über das Aldehydigwerden reiner Fette (vgl. C. 1934. I. 3283) der Einfluß von Wärme auf Sojaöl, vollhydriertes Sojaöl, F. 62°, Laurinsäuremethylester, Laurinsäure u. Glycerin (die Verb. waren frei von Aldehyden) untersucht. Die in Glasröhrchen eingeschmolzenen Proben wurden teils bei Raumtemp., teils bei 150° verwahrt. Ergebnisse: Während alle untersuchten Stoffe schnell ketonig werden, entsteht kein Epiphydrinaldehyd (in gebundener Form) selbst nach 27-tägiger Hitze. Glycerin, Sojaöl u. Sojahartfett werden nicht aldehydig, wohl aber roten Laurinsäure u. ihr Methylester fuchsin-schweflige Säure (nach HOLDE, KW-stoffe u. Fette, 7. Aufl., S. 657 [1933]) um so stärker, je länger erhitzt worden war. Im Hg-Licht (der Analysenquarzlampe Hanau) wird Glycerin aldehydig, nicht aber durch Wärme von 150°. Laurinsäuremethylester wird durch Hg-Licht epiphydrinaldehydig, nicht aber durch Wärme. (Margarine-Ind. 28. 43—44. 16/2. 1935. Hamburg, Univ.) SCHÖNFELD.

**Y. Shinozaki** und **H. Kubo**, *Studien über die Hochdruckhydrierung von Sojabohnenöl.* I. *Die Reaktionsprodukte bei Anwendung eines Cu-Katalysators.* Sojaöl wurde in Ggw. von Cu-Carbonatkieselgur bei einem Anfangsdruck von 125 atü u. 200—425° hydriert. Unterhalb 250° werden hauptsächlich die Lückenbindungen hydriert. Zwischen 300 u. 325° nahm die SZ. stark zu, die Glyceride wurden also zu freien Fettsäuren gespalten. Die AZ. nahm oberhalb 300° zu u. erreichte einen Höchstwert bei 350° (Zone der Alkoholbildg.); bei 375° sank die AZ. plötzlich infolge KW-stoffbildg. — II. *Eigenschaften der Natriumsalze der Fettalkoholschwefelsäureester.* Unters. der Beziehung zwischen der Reinheit der Na-Salze u. den kolloidalen Eigg. ihrer wss. Lsgg. Die relative Viscosität der 0,1%ig. Lsg. ist um so höher, je reiner das Salz ist (untersucht am Na-Salz des Stearinalkoholschwefelsäureesters). Eine ähnliche Beziehung besteht zwischen der Reinheit des Salzes u. der relativen Oberflächenspannung gegen Hg. oder Luft. Unterhalb einer Konz. von 0,025% sind keine Unterschiede zwischen reinem u. unreinem Salz zu beobachten. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 37. 677B bis 679B. 1934. Dairen. [Nach engl. Ausz. ref.]) SCHÖNFELD.

**A. Bag**, **T. Jegupow** und **D. Wolokitin**, *Abhängigkeit der Zusammensetzung des Hartfettes (Salomas) vom Hydrierungsverfahren.* Unters. von Hartfetten gleicher JZ., hergestellt 1. mit einem stationären Katalysator im kontinuierlichen Härtingsverf. u. 2. durch Rühren mit dem pulverigen Katalysator. Das 1. Verf. liefert ein Hartfett, dessen F. viel höher ist als der Titer, während im gewöhnlichen Härtingsverf. Prodd. gebildet werden, deren FF. etwas unter dem Titer liegen. Die Unters. der Fettsäuren

(aus gehärtetem Sonnenblumenöl) zeigt, daß im kontinuierlichen Verf. Isoölsäuren nur in geringer Menge entstehen, während die Isoölsäurebildung im gewöhnlichen Härtingsverf. eine dominierende Rolle spielt. Die Härtung ist überdies im 1. Falle weniger selektiv. Sehr verschieden war der Härtingsverlauf im kontinuierlichen Verf. bei Anwendung von reinem H<sub>2</sub> u. von H<sub>2</sub>S-freiem Wassergas zur Hydrierung. Mit Wassergas wurde ein Prod. hergestellt, dessen F. dem Titer beinahe gleichkam, während bei Anwendung von H<sub>2</sub> ein Hartfett entsteht, dessen F. weit höher ist als der Titer. Das im kontinuierlichen Verf. mit reinem H<sub>2</sub> hergestellte Sojhartfett hatte die JZ. 72,9, RhZ. 57,1, ein mit Wassergas im gleichen Verf. hergestelltes Hartfett die JZ. 84,7, RhZ. 74,7. Bei Anwendung von verd. H<sub>2</sub> (Wassergas) ist also die Härtung auch im kontinuierlichen Verf. stärker selektiv. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 12. 32—34. 1934.)

SCHÖNFELD.

**J. Bougault und G. Schuster**, Über die Zusammensetzung von Kakaobutter. Bemerkung zu einer Notiz von Hilditch über die partielle Verseifung von gemischten Azelao-glyceriden. Die Angabe von HILDITCH u. SALETORÉ (C. 1933. II. 3505), daß bei der Verseifung von *Distearo-β-azelain* mit alkoh. KOH ausschließlich Äthylstearat entstehe, wird bestritten. Vff. erhielten bei der Verseifung von gemischem Azelao-glyceriden in der Kälte mit wss. Alkali oder Soda oder in äth. Medium in Ggw. von konz. alkoh. KOH die entsprechenden Diglyceride. *Palmitostearoazelain* lieferte dabei *Monopalmito-monostearin* vom F. 45—46°; Mol.-Gewicht (bestimmt kryoskop. mit Campher als Lösungsm.) = 590,5 (595), ber. 594. Die partielle Verseifung von *Dipalmito-* u. *Distearo-β-azelain* führte zu *α,α-Dipalmitin*, F. 66—67° u. *α,α-Distearin*, F. 70—71°. Die Monoazelao-triglyceride von höheren Fettsäuren lassen sich also partiell, unter Abspaltung von Azelainsäure, zu den entsprechenden Diglyceriden verseifen. Es empfiehlt sich, die Verseifung in wss. Medium in der Kälte durchzuführen. (Bull. Soc. chim. France [5] 1. 1416—19. 1934. Paris, Pharm. Fakultät.)

SCHÖNFELD.

**W. Humnicki**, Hauptkomponente des Chinawachses. Unters. eines „gelben“ u. „weißen“ Chinawachses. Ersteres ist ein Prod. von *Coccus ceriferus*, letzteres des Insekts *Brahmea japonica*. Das gelbe Wachs, F. 63°, hatte die SZ. 23,1, EZ. 110,3, VZ. 133,4, JZ. 6,4. Der durch Verseifung erhaltene *Cerylalkohol* hatte den F. 81°. Das weiße Wachs, F. 71°, liefert bei der Verseifung neben *Cerylalkohol* größere Mengen einer weißen kristallinen Verb., F. 61—62° (abs. A. u. PAe.); SZ. 5,9, EZ. 53,3, VZ. 59,2, JZ. 4,3. Die beiden Wachse zeigen also verschiedene Zus. Die aus gelbem Wachs isolierte *Cerolinsäure*, F. 82° (aus Ä. + PAe.) hatte das mittlere Mol.-Gewicht 413 u. muß demnach die Formel C<sub>27</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> haben. — Derivate des *Cerylalkohols*: *Acetat*, F. 63—64° (aus A.-Ä.). *Benzoat*, F. 65—66°. *Chlorid* (mittels Thionylchlorid u. Pyridin), F. 62—63° (aus A.). *Stearat*, F. 74—75°. Es kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob dem Alkohol die Formel C<sub>27</sub>H<sub>55</sub>OH oder C<sub>26</sub>H<sub>53</sub>OH zukommt; Oxydation usw. führt aber zu *Cerolinsäure*, die Verb. dürfte also die Formel C<sub>27</sub>H<sub>55</sub>OH haben. Das Unverseifbare aus weißem Wachs vom F. 61—62° ist *Heptakosan*, C<sub>27</sub>H<sub>56</sub>. Daneben dürften im Unverseifbaren noch isomere oder homologe Verbb. enthalten sein; isoliert wurde eine Verb. vom F. 66°. Der Hauptbestandteil des gelben Wachses ist demnach C<sub>27</sub>H<sub>53</sub>O<sub>2</sub>·C<sub>27</sub>H<sub>55</sub>. (Roczniki Chem. 15. 52—56. 1935.)

**A. van der Werth**, Fortschritte auf dem Gebiete der Herstellung und Verarbeitung von Seifen im Jahre 1934. Patentliteratur. (Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 32. 11—14. Jan. 1935.)

SCHÖNFELD.

**A. Lomanowitsch und N. Tretjakowa**, Anwendung von Tallöl in der Seifensiederei. Für Haushaltseifen kann sowohl gereinigtes wie ungerinigtes Tallöl verwendet werden; für Toiletteseifen nur gereinigtes Tallöl, im Gemisch mit Fetten. (Oel- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 12. 39—41. Dez. 1934.)

SCHÖNFELD.

**A. Kolju**, Über die Qualität von Glycerin. Unters. der Verunreinigungen der Glycerinwässer in verschiedenen Bearbeitungsstadien (vom Spaltbottich bis zum Vakuumapp.). Der Aschengeh. verdoppelt sich nach der Neutralisation, der organ. Rückstand nahm stark ab. Nach der Vorkonz. (16—35%) stiegen Asche u. organ. Rückstand etwa auf das Doppelte. Nach 5½-facher Steigerung der Glycerinkonz. stieg der Aschengeh. auf das 3-fache. Den größten Geh. an Verunreinigungen zeigt das Glycerinwasser nach der Neutralisation mit Kalkmilch auf. Die Asche aus Glycerinwasser bestand aus 3,86% SiO<sub>2</sub>, 1,47% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,68% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,24% Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 16,36% CaO, 1,96% MgO, 38,6% Na<sub>2</sub>O, 1,32% Cl, neben großen S-Mengen. Günstig war Behandeln mit CO<sub>2</sub>: Der Aschengeh. sank von 0,47 auf 0,27%, die organ. Verunreini-

gungen von 0,62 auf 0,46%<sub>0</sub>. (Ocl- u. Fett-Ind. [russ.: Massloboino-shirowoje Djelo] 10. Nr. 12. 51. Dez. 1934.) SCHÖNFELD.

—, *Trinatriumphosphat als Reinigungsmittel*. Darst. u. Anwendung. (G. Chimici 29. 6—8. 1935.) R. K. MÜLLER.

A. A. Kraëff, *Die Rhodanmethode von H. Kaufmann zur Bestimmung der Un- gesättigkeit und Zusammensetzung von Fetten*. Sammelbericht nach Literaturangaben. Kurze Beschreibung der Methode u. ihrer Anwendung. (Verfkroniek 8. 159—61. 15/6. 1935. Bandoeng, Lab. v. Materialonderzoek.) GROSZFELD.

T. Tusting Cocking und Sidney K. Crews, *Die Fluoreszenzprobe für Olivenöl*. (Australasian J. Pharmac. [N. S.] 15. 1152—53. 1934. — C. 1935. I. 3615.) SCHÖNFELD.

G. E. Halliday und H. R. Kraybill, *Verfahren zur Farbmessung von Sojabohnenöl*. Best. des spezif. Lichtabsorptionskoeff. von Jod (100—2000 mg/l) in 2%<sub>0</sub>ig. wss. KJ-Lsg. bei 560  $\mu\mu$ . Die Absorptionskoeff. sind der Konz. proportional. Die molekularen Extinktionskoeff. zweier Jodlsgg. (0,00788 u. 0,0394-mol. J<sub>2</sub>) in 2%<sub>0</sub>ig. wss. KJ-Lsg. wurden bei 9 Wellenlängen von 460—640  $\mu\mu$  bestimmt. Die Werte für die beiden Konz. stimmen überein. Innerhalb der untersuchten Grenzen folgen die Jodlsgg. dem BEERSCHEM Gesetz. Es wird eine schnelle, bequeme u. zuverlässige colorimetr. Methode zur Best. der Farbe von Sojabohnenöl beschrieben. Der Farbton wird in mg freies Jod pro 100 ccm in 2%<sub>0</sub>ig. wss. KJ-Lsg., von der eine 50 mm hohe Schicht einer 50-mm-Schicht Öl entspricht, ausgedrückt. (Oil and Soap 12. 22—24. Febr. 1935. Department of Agricultural Chemistry, Purdue University Agricultural Experiment Station.) NEU.

Hans Dorner, *Gemische aus amerikanischem Terpentinöl und Terapin und ihre Volumgewichte*. Tabelle, enthaltend das Vol.- u. Gewichts-% von Terpentinöl + Terapin (Schwerbzn. von den Siedegrenzen des Terpentinöles), auf Grund der DD., zur Verwendung bei der Unters. von Destillaten aus Schuhcremes u. Bohnermassen. (Seifensieder-Ztg. 62. 9. 2/1. 1935.) SCHÖNFELD.

Alfred Reinhold Jahn, London, *Extrahieren von Ölen und Fetten aus Saaten, Ölkuchen, Fischen, Wolle, Harzen, Holzspänen bzw. von KW-stoffen aus Paraffin, Ozokerit u. dgl., dad. gek., daß Trichloräthylen verdampft u. unter Druck in die Extraktoren geleitet wird*. Der in die höher gelegenen Kondensatoren entweichende Dampf erzeugt bereits ein geringes Vakuum in den Extraktoren, das beim Ansaugen der Fl. in den Vorratsbehälter durch eine Luftpumpe noch verstärkt wird. Der besondere Vorzug des Verf. besteht in der beschleunigten Extraktion unter Vermeidung von Überdruck. (E. P. 413 041 vom 3/2. 1933, ausg. 2/8. 1934.) SALZMANN.

Sherwin-Williams Co., übert. von: Leo F. Appleton, Cleveland, O., V. St. A., *Reinigung von pflanzlichen Ölen*. 18 900 l rohes Leinöl von 27° werden unter Rühren langsam mit 126,45 kg H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (75%<sub>0</sub>ig.) versetzt, die Mischung weitere 10 Min. gerührt u. absetzen gelassen. Das klare Öl wird von dem Schlamm dekantiert, filtriert u. gebleicht. Die Behandlungstemp. kann bis auf 95° gesteigert werden. (A. P. 1 978 790 vom 29/8. 1931, ausg. 18/9. 1934.) SALZMANN.

Ludwig Rosenstein und Walter J. Hund, San Francisco, Calif., V. St. A., *Reinigung von pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten*, darin bestehend, daß die Hauptmenge an freien Fettsäuren im Vakuum gegebenenfalls unter Zuführung von Dampf abdest. wird u. die restlichen Verunreinigungen durch Behandlung mit fl. NH<sub>3</sub> u. Alkylolaminen extrahiert bzw. verseift werden. (A. P. 1 963 505 vom 22/9. 1931, ausg. 19/6. 1934.) SALZMANN.

Luigi Ricasoli Firidolfi, Italien, *Ölgewinnung aus Oliven* oder gebrauchter Bleicherde. 100 kg Fruchtmark werden mit 70—80 l W. u. 5—6 kg NaOH (bzw. 1—3 kg NaOH in 4—6 kg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Bleicherde mit 4—5 kg NaCl) versetzt. Nach einer 5—6-std. Maceration wird mit 80—100 l W. von 60° verd. Das Gemisch wird in ein 400—500 l 50—60° w. W. enthaltendes Becken abgelassen; an der Oberfläche sich abscheidendes Öl wird mittels eines Überlaufes abgetrennt, filtriert u. nachgewaschen. Auch die schlammigen Rückstände werden zwecks Gewinnung restlichen Öls mit W. erneut durchgearbeitet. (F. P. 769 845 vom 8/3. 1934, ausg. 3/9. 1934. It. Prior. 9/3. 1933.) SALZMANN.

\* British Drug Houses Ltd., Francis Howard Carr und William Jewell, London, *Gewinnung von vitaminreichen Ölen*. Mit Alkali u./oder A. vorbehandelter u. entlüfteter Lebertran wird einer ein- oder mehrmaligen fraktionierten Hochvakuumdest. (0,01 bis 0,0001 mm Hg) bei 270—290° unterworfen; wesentlich ist, daß der Abstand von der

Verdampfungs- bis zur Kondensationsfläche nur etwa 12,5—25 mm beträgt. (E. P. 415 088 vom 17/1. 1933, ausg. 13/9. 1934.) SALZMANN.

E. Merck, Darmstadt, *Reinigung von rohem Thunfischleberöl ohne Verlust an Vitaminen*, dad. gek., daß das durch Extraktion aus der Leber gewonnene Rohöl mit einer wss. oder wss.-alkoh. Alkali- bzw. Alkalicarbonatlg. bei Raumtemp. verrührt u. danach das reine Öl durch Extraktion mittels Ä. aus dem Gemisch abgetrennt wird. Ein geringer Überschuß an Alkali hat sich als vorteilhaft erwiesen. (Schwz. P. 174 463 vom 6/2. 1934, ausg. 16/4. 1935. F. P. 768 217 vom 6/2. 1934, ausg. 2/8. 1934. Beide D. Prior. 14/3. 1933.) SALZMANN.

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

F. Scholefield und D. Ward, *Einige Bemerkungen über wirksame Kesselbäuche*. Die *Kesselbäuche*, die der Bleiche von Baumwollgeweben vorausgeht, soll die Ware von Fetten u. Wachsen, sowie Schichten befreien u. ein helles, von dunklen Schäben u. Splintern freies Gewebe ergeben. Dabei sollen die Festigkeitseigg. so wenig wie möglich leiden. Vf. haben ihre Verss. nur auf die Bäuche mit NaOH ausgedehnt. Sie fanden, daß die Prüfung der Weiße, der Benetzbarkeit u. der Menge der in CHCl<sub>3</sub> l. Prodd. zur Beurteilung genügt; zur Messung etwaiger Faserschädigung können die Cu-Zahl u. die Reißfestigkeitsprobe herangezogen werden. Bei Verwendung von *Lissapol A* als Bäuchzusatz erfuhren Cu-Zahl u. Reißfestigkeit gegenüber der unbehandelten Ware keine merkliche Änderung. Ein Zusatz von *Lissapol A*, entsprechend 0,2% der Fl., gibt gute Weißen u. gute Entfernung der Fette u. Wachse. Weniger gute Weißen bei sonst guter Wrkg. geben 0,2% Harzseife. (J. Soc. Dyers Colourists 51. 172—78. Mai 1935.) FRIEDE.

Rinoldi, *Das Problem des Zusammenklebens der Kettfäden von Wollgeweben*. Das mangelhafte Arbeiten mancher Stärkelsgg. beim *Schlichten* der Gewebe ist auf den Geh. an Verunreinigungen in der Stärke (Glutein, Fett, Seifen, Glycerin etc.) zurückzuführen, welche die Verflüssigung der Stärke u. ihr Klebvermögen ungünstig beeinflussen. (Boll. Laniera 49. 123—26. März 1935.) GRIMME.

C. A. Otto, *Tragechte Wollhüte*. Verbesserung der *Wasserechtheit* von *Wollhüten* durch richtige Walke, Appretur u. Dekatur. Als Imprägnierungen haben sich die mit Kartoffelmehlsteifen u. die mit Schellack, beide unter sachgemäßer Verwendung von *Imprägnol*, bewährt. (Z. ges. Textilind. 38. 323—24. 19/6. 1935.) FRIEDEMANN.

—, *Verfahren, um Wolle mit Hilfe von Chlor oder Brom nicht schrumpfend zu machen*. Beschreibung eines Verf. u. einer Apparatur zur Behandlung von Wolle mit gasförmigem Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub>; durch das Verf., dessen erste Autorschaft Vf. MEUNIER zuschreibt, soll bei guter Wrkg. die Faser, namentlich hinsichtlich ihrer Schuppenstruktur, viel mehr geschont werden, als bei Anwendung wss. Lsgg. (Ind. textile 52. 269. Mai 1935.) FRIEDEMANN.

A. H. Pettinger, *Neue Methoden der Mottenbekämpfung*. Patentschau. (Manufactur. Chemist pharmac. Cosmetic Parfum. Trade J. 6. 90. März 1935.) GRIMME.

W. S. Abbott und S. C. Billings, *Weitere Versuche zum Beweise der Unwirksamkeit von Paradichlorbenzol, Naphthalin und Cedernöl als Abwehrmittel gegen Kleidermotten*. Schrifttumsübersicht. (J. econ. Entomol. 28. 493—95. April 1935.) GRIMME.

—, *Neue Anwendungen von Monelmetall in der Papierindustrie*. (Paper Trade J. 100. Nr. 18. 41—42. 2/5. 1935.) GOLDBACH.

Judson A. De Cew, *Besondere Typen von Harzleim*. (Paper Mill Wood Pulp News 58. Nr. 20. 15—18. 18/5. 1935. — C. 1935. I. 3739.) FRIEDEMANN.

H. F. Horne, *Micarta in der Papierindustrie*. Empfehlung von „*Micarta*“, einem Prod. aus *Bakeliteharz* u. Papier oder Gewebe (Hersteller: WESTINGHOUSE AND ELECTRIC MANUFACTURING CO., Trafford, Pa.) als Baustoff für verschiedene Zwecke der Papierindustrie. (Wld. Paper Trade Rev. 104. 19—22. 64. 5/7. 1935.) FRIEDEMANN.

M. Marini, *Stärke in der Papierindustrie*. Besprechung der wichtigsten Stärkesorten sowie l. u. k. gelatinierender Stärken, ihre Verwendung bei der Papierfabrikation u. Nachweis im Papier. (Ind. Carta 2. 133—38. März 1935.) GRIMME.

Giulio Consiglio, *Nationale Celluloseherstellung*. Als Rohmaterialien kommen in Frage Stroh, Espartogras, Bambus. (Ind. Carta 2. 123—27. März 1935.) GRIMME.

Thorild Waern-Bugge, *Einige Gesichtspunkte über die SO<sub>3</sub>-Bildung bei der Kochsäureherstellung*. Mit Hilfe theoret. Betrachtungen weist Vf. darauf hin, daß neben

den bekanntesten Faktoren, Gastemp., schneller Abkühlung auch auf möglichst niedrigen O<sub>2</sub>-Geh. geachtet werden muß. (Svensk Pappers-Tidn. 38. 359—65. 15/6. 1935.) E. MAY.

**S. N. Uschakow und W. A. Konkowa**, *Über die Synthese von Butylcellulose*. (Vgl. NOWAKOWSKI, C. 1933. II. 42.) Zur Herst. von Butylcellulose aus n. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl u. Alkalicellulose ist Anwendung von Überdruck Bedingung. Es gelingt, eine Butylcellulose mit einer Substitutionsstufe von 2—2,2 u. einer Ausbeute von 80—89% der Theorie zu erhalten, bei einer Rk.-Dauer von mindestens 12 Std. Ferner ist es notwendig, auf 1 Mol. Cellulose nicht unter 10 Mol. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl anzuwenden. Die Rk. ist, um eine Benzollöslichkeit von 93—95% zu erreichen, bei 123—125° durchzuführen. Die Mercerisierung der Cellulose wird zweckmäßig mit 50—40%ig. Lauge durchgeführt. Führt man die Veresterung zweistufig durch, so resultiert ein Prod. mit einer Benzollöslichkeit von 98—99%: Man gibt in den Autoklav 1 Mol. Alkalicellulose u. 10 Mol. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl u. erhitzt 3—4 Std.; hierauf setzt man, nach Abkühlen, 3—4 Mol. festes NaOH hinzu, erhitzt 6—7 Std., gibt die zu 10 Mol. fehlende NaOH-Menge hinzu u. erhitzt auf 123—125°. (Plast. Massen [russ.: Plastitscheskio Massy] 1934. Nr. 5. 1—6. Kunststoffe 25. 169—73. 1935.)

SCHÖNFELD.

—, *Neues Verfahren für das Verspinnen von Viscose*. Es wird ohne Nennung der Patentnummer ein Verf. der I. G. beschrieben, bei dem Viscose, die nach Erreichung einer Reife gleich Salzpunkt 0,1—0,2 noch 3 Tage bei 20° gelagert hat, versponnen wird. Diese Viscose kann im Spinntrichter mit sehr verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder sogar mit W. gesponnen werden. Die erhaltene Viscoseseide ähnelt der Kupfeseide u. hat Festigkeiten von 140—200 g/100 den. (Ind. textile 52. 254. Mai 1935.)

FRIEDEMANN.

**N. M. Ssokolowa**, *Kolloidchemische Erscheinungen während des Formierungsprozesses des Viscosfadens*. Vor der Unters. der Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Viscose in Ggw. verschiedener Zusätze sollte die Geschwindigkeit der Diffusion der NaOH in die Lsgg. dieser Zusätze in Abwesenheit von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ermittelt werden. Es wurde deshalb die Diffusion der NaOH aus Viscose in Glucoselsgg. u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsgg. bestimmt. Während der Viscosereifung wurde eine Verzögerung der NaOH-Diffusion aus der Viscose in dest. W., sowie Glucose- u. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsgg. beobachtet, ferner eine Hemmung der Diffusion der Glucose in die Viscose. Die Ggw. von Glucose hemmt die NaOH-Diffusion aus der Viscose. Bei kleinen Konz. der Glucosebäder diffundiert in die Viscose ein relativ größerer Teil der Glucose als bei höheren Konz. Mit W. u. Glucoselsgg. verschiedener Konz. verd. (1:1) Viscose zeigt eine Beschleunigung des Beginns der Gelatinierung u. der Synerese u. Zunahme der Geschwindigkeit der Synerese. Die Wrkg. der Glucose entspricht in den äußeren Merkmalen der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Wrkg. Die Erscheinungen hängen mit der Strukturldg. bei Einw. von Glucoselsgg. oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsgg. zusammen u. sind der Koagulation der Viscose zuzuschreiben. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 807—17. 1934.)

SCHÖNFELD.

—, *Entglänzung der Viscose*. Man setzt der Viscoselsg. einen Überschuß von CS<sub>2</sub> gleich ca. 20% der zur Xanthierung nötigen Menge zu. Die Viscoseseide bekommt dadurch den gleichmäßig milchigen Ton, wie er in Form von Flecken u. Streifen oft unfreiwillig entsteht. Zur besseren Verteilung u. Festhaltung des CS<sub>2</sub> in der Viscose löst man den CS<sub>2</sub> vorteilhaft in Vaselinöl. (Ind. textile 52. 255. Mai 1935.) FRIEDE.

**S. S. Mindlin, P. J. Seldowitsch, M. J. Kaplan, L. I. Kusmina und W. S. Remennikowa**, *Nitrocellulose für lichtbeständiges Celluloid*. Unters. des Einflusses der Baumwollqualität, der Zus. der Nitriersäure, des W., der App. usw. auf die Lichtbeständigkeit von Celluloid. Bei Verwendung nicht korrodierender App. konnten aus entsprechend gereinigten Rohstoffen lichtbeständige Campherfilme erzeugt werden. Unbefriedigende Lichtbeständigkeit des Celluloids ist eine Funktion von Beimengungen, welche die Nitrocellulose in den einzelnen Fabrikationsstadien verunreinigen. Die in der gewöhnlich zur Triplex-Celluloidfabrikation verwendeten veredelten Baumwolle enthaltene β- u. γ-Cellulose, sowie Hydro- u. Oxycellulosen sind ohne Einfluß auf die Lichtbeständigkeit des Celluloids. Sehr stark erniedrigt wird die Lichtbeständigkeit durch die Ggw. von Fe-Salzen im Nitriergemisch, welche von Nitrocellulose adsorbiert werden. Zwischen der therm. u. Lichtbeständigkeit der Nitrocellulose wurde keine Beziehung gefunden. Das zur Fabrikation verwendete W. darf nicht über 0,01 bis 0,02 mg/l Fe enthalten. Zur Reinigung eignet sich die Filtration des sodaalkal. gemachten h. W. über Nitrocellulose. Die Hypochloritbleiche der Nitrocellulose hat auf die Lichtbeständigkeit des Celluloids keinen Einfluß. Die für die Stabilisierung verwendete Apparatur stellt eine Quelle von Verunreinigungen für die Nitrocellulose

dar; am schädlichsten wirken auf die Lichtbeständigkeit Cu-Verbb. u. die aus frischem Holz extrahierbaren Stoffe. Campher ist ohne Einfluß. Sehr geeignet für die Reinigung der Nitrocellulose ist Behandlung mit HCl u. Auswaschen. (Plast. Massen [russ.: Plastitscheskie Massy] 1934. Nr. 4. 4—15.) SCHÖNFELD.

**Ralph T. Mease**, *Analyse von Textilfasergemischen*. Begriffsbestimmung: *Wolle* u. *Baumwolle* als techn. u. als wissenschaftlicher Begriff. *Mischgespinnste aus Wolle und Baumwolle* enthalten z. B.: Wollfaser (Protein), Baumwolle (Cellulose), natürliche Wachse, Fette, Öle, künstlich zugesetzte Schmälz-Appretur- u. Füllstoffe, abgebaute Faser u. W. Man wird zweckmäßig durch Lösungsm. u. Enzyme erst alle Nicht-faserstoffe entfernen u. dann Wolle u. Seide trennen. Wolle wird mit h., verd. Alkali entfernt, Baumwolle durch Carbonisieren mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder, viel genauer, mit AlCl<sub>3</sub>, *Acetseide* wird nach dem *Standard D 276—33 T* der AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS durch Extraktion mit Aceton als Differenz bestimmt, *Naturseide* mit Ca(CNS)<sub>2</sub> vom spezif. Gewicht 1,20, bei 70° 15 Min. angewandt, Kunstseide mit derselben Lsg., aber vom spezif. Gewicht 1,36. *Viscose* verschiedener Spinn- u. Zwirnart verhält sich beim Lösen nicht gleich. Wahl der Analysenmethode u. Auswertung der Resultate sollte nach Vf. stets auf möglichste Isolierung der chem. Individuen „Wolle“ u. „Baumwolle“ hinzielen. Natürliche Wachse usw. u. Feuchtigkeit als Faser zu berechnen, kann Vf. nicht empfehlen. (Amer. Dyestuff Reporter 24. 94—97. 25/2. 1935.) FRIEDEMANN.

**P. W. Rogovina** und **O. A. Mebus**, *Die Kontrolle des Prozesses und der Qualität der Mercerisierung auf jodometrischem Wege*. Die von SCHWERTASSEK (C. 1931. II. 1080) eingeführte jodometr. Methode zur Best. des Mercerisierungsgrades erwies sich als die beste u. empfindlichste. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 989—96. 1934.) SCHÖNFELD.

**Guido Colombo**, *Erkennung einer künstlich gelb gefärbten weißen Seide*. Einige Fäden der zu prüfenden Seide 4—5-mal mit sd. W. auswaschen, auf Filtrierpapier abpressen. In einer Schale mischt man 50 cem SnCl<sub>2</sub>-Lsg. nach ROTA mit 10 cem 2%ig. HCl, gibt die ausgekochten Seidenfäden u. ein Stückchen Sn hinein u. kocht 3 Min. lang unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe. Darauf kräftig auswaschen. Wird die Seide durch diese Behandlung vollkommen farblos, so handelt es sich um eine künstlich gelb gefärbte Seide. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta 4. 80. 1934.) GRIMME.

**P. Guillot**, *Zwei neue interessante Papierprüfungsmethoden*. p-Nitranilin-HCl wird bei niedriger Temp. diazotiert u. dieses durch NaOH in Nitrophenylnitrosamin (I) übergeführt. Man kocht die zu prüfende Cellulose (II) mit ganz schwacher Lauge, wäscht aus u. fügt I. hinzu. Je nach dem Ligningeh. von II färbt sich letztere weiß, hellgelb, schwefelgelb, goldgelb, orange, rosa, rot. — Zum Nachweis von Harzseifen werden 10 cem der Seifenlsg. nach Verdünnen mit 50 cem W. mit 25 cem  $\frac{1}{10}$ -n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt. Nd. durch dichtes Filter abfiltrieren, mit W. waschen bis zur neutralen Rk. des Waschwassers, Filtrat gegen Phenolphthalein mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titrieren. Differenz gegen 25 · 0,0307 = Harz. (Ind. Carta 2. 179—80. April 1935.) GRI.

**Aceta G. m. b. H.**, Berlin-Lichtenberg, *Wasserfreie Schlichtemischung*, im wesentlichen bestehend aus einem trocknenden Öl u. Paraffinöl, sowie einem öllöslichen künstlichen oder natürlichen Harz mit hoher SZ., oder einem öllöslichen Mineralölsulfonat bzw. einem öllöslichen künstlichen oder natürlichen Harz mit hoher SZ. u. einem öllöslichen Mineralölsulfonat. — Die Zus. der Schlichte kann etwa 30—60% Leinöl, 10—40% Harz u. bzw. oder Mineralölsulfonat u. 10—40% Paraffinöl sein; sie kann so variiert werden, daß die Mischung bei 30° noch genügend fl. ist, um ohne Verdünnung auf laufende Fäden auftragbar zu sein; auch kann durch Erhöhung der Temp. oder Verdünnung mit beispielsweise Bzn. oder Bzl. die Viscosität eingestellt werden. Die genannten Mischungen eignen sich insbesondere zum Schlichten von Kunstseide aus Acetylcellulose, u. zwar auch zum Schlichten am laufenden Faden mit nachfolgender Trocknung auf Wickelkörpern ohne Gefahr der Verklebung, geben guten Fadenschluß bei hoher Weichheit der Fäden, lagerbeständige Ware u. schmieren im Webstuhl nicht ab. Z. B. wird eine solche Mischung durch Zusammenschmelzen von 45 Teilen Leinöl, 30 Paraffinöl, 10 Kolophonium u. 15 öllöslichem Paraffinölsulfonat erhalten. (D. R. P. 614 594 Kl. 8k vom 1/11. 1932, ausg. 13/6. 1935.) R. HERBST.

**Heberlein & Co. Akt.-Ges.**, Wattwil, Schweiz, *Herstellung gesteifter Gewebe*, dad. gek., 1. daß aus cellulosehaltigen Fasern bestehende Gewebe sowohl einer Pergamen-

tierungsbehandlung mit Quellmitteln, als auch einer oder mehreren deckenden chem. Appreturbehandlungen unterzogen werden. — 2. daß die Gewebe zuerst appretiert u. nachträglich pergamentiert werden. — 3. daß die Gewebe zuerst pergamentiert u. nachträglich appretiert werden. — 4. daß die Gewebe zuerst appretiert, dann pergamentiert u. zuletzt nochmals appretiert werden. — 5. daß die Gewebe vor der Pergamentierung einer Heißkalandrierung unterworfen werden. — Z. B. wird ein gebleichtes Cretonnengewebe 8 Sek. mit  $H_2SO_4$  von 54° Bé in Berührung gebracht, gewaschen, abgepreßt u. dann mit einer Appreturmasse auf 7%<sub>0</sub> aufgeschlossener Kartoffelstärke, 2%<sub>0</sub> Titanweiß, 3%<sub>0</sub> Schlammkreide, 1%<sub>0</sub> Talg, behandelt. Nach dem Trocknen auf dem Spanrahmen erfolgt Glätten auf dem Rollkalandrier. Die Ware zeigt eine gute Versteifung u. beim Zerschneiden eine glatte, nicht ausfransende Schnittkante. (D. R. P. 614 174 Kl. 8k vom 15/9. 1931, ausg. 3/6. 1935.)

R. HERBST.

Isaac Davis, New York, N. Y., V. St. A., Aufarbeitung von verwirkter und webter Seide. Die nach der Farbe sortierten Abfälle werden in einer Drehtrommel mit HCl-Gas oder durch Tauchen in  $AlCl_3$ -Lsg. unter Zugabe von  $H_2SO_4$  sowie anschließender Neutralisierung carbonisiert, um die baumwollenen Randverstärkungen der Ware zu entfernen. Die Seide wird mit Na-Hydrosulfit entfärbt bzw. gebleicht, neutralisiert, mit Seife (bzw. Seidenraupenölseife) gewaschen, nachsortiert u. mit einer dünnen Paraffinlg. besprengt, um ein Verwirren der Fasern zu verhindern bzw. das Aufziehen des verwirkten Fadens zu erleichtern. Die aufgezogene Seide durchläuft ein h. W.-Bad zwecks Entfernung des Paraffins u. ein Bad zur Regenerierung bzw. Ergänzung bisher verlustig gegangener Seidensubstanz, bestehend aus verd.  $C_6H_5OH$ , Citronensäure, HCHO u. Seidenraupensekret. Die Fäden werden nun je zwei rechts, einer links gedreht, gedreifacht u. erneut mit Rechtsdrall versehen, alsdann mit Eiweißschaum überzogen, in h. W. getaucht um zu kräuseln, mit ammoniakal. Caseinlg. überzogen u. mit HCHO gehärtet, um die Kräuselung zu fixieren. (A. P. 1 965 455 vom 8/10. 1932, ausg. 3/7. 1934.)

SALZMANN.

Comp. Internationale de Produits Ignifuges et Calorifuges (C. I. P. I. C.), Frankreich, Feuersichere Überzugsmasse für Papier, Holz o. dgl., bestehend aus 800 (Teilen) einer Wasserglaslg. von 36—38° Bé, 300 feinverteiltem  $BaSO_4$  u. 350 gepulvertem  $CaCO_3$ . Der M. können noch Glimmer-, Asbest- oder Al-Pulver zugesetzt werden. (F. P. 779 168 vom 2/10. 1934, ausg. 30/3. 1935.)

HOFFMANN.

A. R. Lindblad, Stockholm, Schweden, Schutz von Holz gegen den Angriff von Insekten, Schwamm o. dgl. durch Imprägnieren mit einer Lsg., die Ca-Arsenit enthält oder bildet, dad. gek., daß das Holz mit in Eg. oder Ameisensäure gel. Ca-Arsenit imprägniert wird. — Die Imprägnierung kann auch mit einer Lsg. von Ca-Acetat erfolgen, der eine angemessene Menge  $As_2O_3$  zugesetzt wurde. Es eignet sich auch sog. Graukalk mit einem Zusatz von  $As_2O_3$ . (Schwed. P. 83 103 vom 30/12. 1932, ausg. 9/4. 1935.)

DREWS.

Sidney D. Wells, Port Edwards, Wisc., Herstellung von Absorptions- und Filtermaterial für Gase und Flüssigkeiten aus Abfallpapier. Letzteres wird in einer Stabmühle mit wenig W. gemahlen u. die dabei erhaltenen zusammengeballten Stücke von Papierstoff werden getrocknet. — Z. B. werden 2000 (lbs.) Zeitungspapier, 30  $Na_2CO_3$ , 50 Bentonit, 1 (Gallone) Kerosin u. 500 W. gemahlen, — oder 2000 (lbs.) Abfallpapier, 50  $Na_2CO_3$ , 20 Bentonit, 1 (Gallone) Kerosin u. 500 W. (A. P. 1 986 907 vom 18/1. 1932, ausg. 8/1. 1935.)

M. F. MÜLLER.

Brown Co., übert. von: George A. Richter und Milton O. Schur, Berlin, N. X., V. St. A., Schichtkörper aus Papier, die als Handtücher Verwendung finden sollen, bestehen aus mehreren naß verfilzten oder mittels gelatinierter bzw. regenerierter Cellulose gegebenenfalls nur am Rande verklebten saugfähigen Papierschichten, deren äußere oder innere Lagen einen Überzug aus regenerierter Cellulose tragen, sofern nicht die letzteren ganz daraus bestehen. (A. P. 1 961 914 vom 21/11. 1930, ausg. 5/6. 1934.)

SALZMANN.

H. Strauven G. m. b. H., Deutschland, Herstellen von Relieftapeten. Um besonders hohe Reliefs zu erzielen, werden den Leimdruckmassen Stoffe von großem Raumgewicht, z. B. Talkum oder Kieselgur, einverleibt u. diese mittels Tiefdruckformen auf das Papier aufgebracht. (F. P. 775 829 vom 13/7. 1934, ausg. 10/1. 1935. D. Prior. 18/8. 1933.)

KITTLER.

Philippe Joseph Plancquaert, Frankreich, Gewinnung von Zellstoff aus Holz, Stroh und Pflanzenmaterialien im allgemeinen. Diese behandelt man mit wss. Lsgg. von Phenol- oder Naphtholsulfonsäuren, z. B. mit Einw.-Prodd. von  $H_2SO_4$  auf Teer-

destillate vom Kp. 150—250°, wie *Trikresol*, z. B. 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. u. 1—2 Stdn. bei 95—100°, sodann kocht man mit etwa 1%<sub>ig</sub> NaOH-Lsg. aus. (F. P. 773 179 vom 11/5. 1934, ausg. 13/11. 1934.) HANNS SCHMIDT.

**José Sala**, Spanien, *Gewinnung von α-Cellulose aus Bambusrohr zwecks Herstellung von Celluloseestern statt aus Baumwolle oder ihren Derivaten*. Vgl. J. SALA, C. 1934. II. 3459. (F. P. 763 906 vom 30/10. 1933, ausg. 9/5. 1934. Span. Prior. 21/10. 1933.) HANNS SCHMIDT.

**Francesco Carlo Palazzo und Fortunato Palazzo**, Florenz, *Behandlung von Rohcellulose*. Dem Stoffbrei, der 8%<sub>o</sub> trockene Cellulose enthält, wird zunächst so viel 0,30—0,40%<sub>ig</sub> Chlorwasser zugesetzt, daß auf 100 Teile lufttrockenen Stoffes 2 bis 3 Teile Cl kommen. Behandlungsdauer 2—5 Stdn. je nach dem Ligningeh. Sodann Weiterbehandlung mit alkal. Sulfitlauge a) (zur Gewinnung weißer Edelcellulose) mit einem Geh. von 0,4%<sub>o</sub> Natriumsulfit u. 0,4%<sub>o</sub> Natriumcarbonat im Verhältnis 8:1, bezogen auf lufttrockne Cellulose, 1 Stde. lang bei 80—90°; b) (zur Gewinnung von Edelcellulose für hochwertige Viscose mit 92—94%<sub>o</sub> Alphacellulose) mit einem Geh. von 0,5%<sub>o</sub> Natriumcarbonat u. 0,1%<sub>o</sub> Natriumhydroxyd im Verhältnis 8:1 (wie oben) 1—2 Stdn. lang bei Temp., die einem Druck von 1 at entsprechen; c) (zur Gewinnung cotonisierter Cellulose) mit einem Geh. von 0,5 bis 0,75%<sub>o</sub> Natriumsulfit u. 0,75—1,25%<sub>o</sub> Natriumhydroxyd im Verhältnis 8:1 (wie oben) 2—3 Stdn. lang bei Temp., die 2 at entsprechen. Schließlich auswaschen u. bleichen mit einer schwach (2%<sub>o</sub>) schwefelsauren, 1%<sub>ig</sub> KMnO<sub>4</sub>-Lsg. u. Befreiung vom Hauptteil der mineral. Stoffe durch Behandlung mit einer Lsg. von verd. SO<sub>2</sub> kurze Zeit bei Normaltemp. (Jugoslaw. P. 11 568 vom 25/5. 1934, ausg. 1/5. 1935. It. Prior. 12/2. 1934.) FUHST.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Paul Boyd Cochran**, Parlin, N. J., **Maurice Valentine Hitt**, Wilmington, Del., und **Leland Van Taylor**, Raritan Township, Middlesex County, N. J., V. St. A., *Niedrigviscose Nitrocellulose*. Bahnen aus regenerierter Cellulose werden in kleine, gleichmäßig große Stücke zerknittert, dann alle Nichtcellulosebestandteile entfernt, vorhandenes Glycerin z. B. durch Behandeln mit 0,1%<sub>o</sub> NaOH enthaltendem W. bei 40—50° u. zweimaliges Nachwaschen mit W. bei derselben Temp., worauf die von der Fl. getrennte M. bis auf einen Geh. von 0,5—5%<sub>o</sub> W. getrocknet u. mit einer Mischsäure nitrirt wird, die 55%<sub>o</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 27,5%<sub>o</sub> HNO<sub>3</sub> u. 17,5%<sub>o</sub> W. enthält u. im Verhältnis von 36 Säure zu 1 Cellulose zur Anwendung gelangt. Das nitrirte Prod. wird dann zentrifugiert u. in W. verteilt. Die Stabilisierung erfolgt: 1. Durch Entfernung des W. 2. Zweimaliges Waschen mit k. W. 3. 25 Stdn. Kochen mit W., das 0,1—0,5%<sub>o</sub> Säure, als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> berechnet, enthält. 4. 5 Stdn. Kochen. 5. Waschen mit h. W. 6. 2 Stdn. Kochen mit W., das 0,5%<sub>o</sub> Oxalsäure, berechnet auf das Gew. der Charge, enthält. 7. Fünfmaliges Waschen mit h. W. 8. Zweimaliges Waschen mit k. W. Das W. wird dann mit A. in der Zentrifuge oder hydraul. Presse bis auf 30%<sub>o</sub> entfernt. Die Nitrocellulose kann auch noch mittels NaOCl-Lsg. gebleicht werden. Die Viscositätszahlen nach dem A. S. T. M.-Test, D—301—31 T, sind nach der Formel B 1,5—2 Sek., nach der Formel C 8—16 Sek. bei 58 u. 46°. N<sub>2</sub>-Geh. 11,8—12,15%<sub>o</sub>. Diese Nitrocellulose eignet sich besonders für *Lackzwecke*. (A. P. 1 997 766 vom 16/3. 1933, ausg. 16/4. 1935.) HOLZAMER.

**Du Pont Viscoid Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Roderick K. Eskew**, Rahway, N. J., V. St. A., *Verfahren zur Erniedrigung der Viscosität von Nitrocellulose* mit einem N-Geh. von 11,2%<sub>o</sub> u. einer Viscosität von 3000 CPS. Nach dem Abtrennen des von der Herst. herrührenden sauren Waschwassers gibt man je 1 (Teil) Nitrocellulose 20 einer bei 109° gesätt. wss. NaCl-Lsg. zu. Durch Zufügung eines Gemisches von HNO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bringt man den Gesamtsäuregeh. (berechnet auf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) auf 1%<sub>o</sub> u. hält die Mischung 3 Stdn. im Sieden. Das säurefrei gewaschene Cellulosenitrat erfährt während dieser Behandlung gleichzeitig eine Bleichung u. besitzt alsdann eine Viscosität von 350 CPS. bei einem N-Geh. von 11,0%<sub>o</sub>. Infolge seiner besseren Lichtbeständigkeit eignet es sich besonders gut als Zwischenschicht für *Verbundglas*. Ausgangsmaterial, Säuregeh. u. Dauer des Prozesses können mannigfachen Änderungen unterworfen werden. (A. P. 1 968 882 vom 2/12. 1930, ausg. 7/8. 1934.) SALZMANN.

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Harry A. Murray jr.**, New York, N. Y. und **Gordon D. Patterson**, Wilmington, Del., V. St. A., *Wässrige Nitrocelluloseemulsionen* des Öl-in-W.-Typs werden in folgenden zwei Stufen erhalten: I. 10 (Teile) mit 2,5 A. befeuchteter Nitrocellulose werden in einem Knetor mit 20 geblasenem Leinöl, 20 Butylacetat u. 5,0 Butyllactat vermischt. II. 0,5 Na-Oleat werden mit

15 PAc. zu einem Gel verrührt u. dem h. Gel unter kräftigem Rühren 2 W. zugefügt. 17,5 der Emulsion II werden mit 57,5 I in einem Hochleistungsrührer vereinigt. Die Umwandlung der Emulsion vom W.-in-Öl-Typ in den Öl-in-W.-Typ erfolgt durch portionsweise Zugabe von etwa 100 W. Die einzelnen Mittel können jeweils durch gleichwertige ersetzt werden; auch können z. B. Natur- u. Kunstharze zugefügt werden. Man erhält insbesondere beim Tränken (Leimen) von Papier geschmeidige, klare, fortlaufende Filme. (A. P. 1 970 572 vom 16/10. 1928, ausg. 21/8. 1934.) SALZMANN.

**Henry Dreyfus**, London, *Vorbereitung von Cellulose vor der Acetylierung*. Vor der Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid oder Eg. in Ggw. von  $H_2SO_4$  oder eines  $H_2SO_4$ - $H_3PO_4$ -Gemisches als Katalysator wird die Cellulose einer Vorbereitung mit einem Gemisch von  $H_2SO_4$  mit Eg., wobei die  $H_2SO_4$  in einer Menge von  $\frac{1}{2}$ —2 Gew.-% der Cellulosemenge zugegen sein muß, unterworfen. (E. P. 420 099 vom 26/5. 1933, ausg. 20/12. 1934.) EBEN.

**Cellanese Corp. of America**, Del., übert. von: **Camille Dreyfus**, New York, und **Herbert E. Martin**, Cumberland, Md., V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von stabilem Celluloseacetat*. Vgl. E. P. 400 249; C. 1935. I. 827. Nachzutragen ist, daß als Katalysator auch  $ZnCl_2$  ohne HCl-Zusatz, sowie  $H_3PO_4$  verwendbar ist. (A. P. 1 999 406 vom 29/4. 1931, ausg. 30/4. 1935.) HANNS SCHMIDT.

**Afag Finanzierungs A.-G.**, Schaffhausen, Schweiz, *Herstellung von stabilem, primärem Cellulosetriacetat* in Form der ursprünglichen Cellulosefaser. Diese quillt man mit 3—15-facher Menge Eg. vor, läßt mehrere Stdn. reifen, acetyliert in Ggw. von Nichtlösern wie Bzl., Cl-Bzl., Äthylacetat, Trichloräthylen, z. B. mit Essigsäureanhydrid-Eg.-Benzolgemisch 2:1:6, extrahiert das 59—62% Essigsäure enthaltende Prod. mit Eg.-Nichtlösergemischen, evtl. in Ggw. von quellenden Salzen wie  $Ca(NO_3)_2$ ,  $ZnCl_2$ , u. wäscht mit dem Nichtlöser nach. Das Prod. wird bei 235° hellgelb, bei 260° braun, F. 295°, ist in Eg.,  $HCOOH$ , Methylchlorid, Methylchlorid-A. völlig l. u. gibt haltbare Filme u. Fäden. (Schwz. P. 173 730 vom 1/9. 1933, ausg. 1/3. 1935.) HANNS SCHMIDT.

**Eastman Kodak Co.**, Rochester, übert. von: **Hans T. Clarke**, New York, und **Carl J. Malm**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Celluloseesterprodukt*. Cellulosemischester, enthaltend niedere, sowie 1—12 höhere Fettsäurereste auf 72 C-Atome der Cellulose, z. B. Palmitin-, Stearin-, Ölsäurereste, löst man in organ. Lösungsm. wie Aceton u. verdampft dieses darauf. (Can. P. 345 673 vom 21/8. 1931, ausg. 30/10. 1934. A. Prior. 4/3. 1931.) HANNS SCHMIDT.

**Comp. de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue**, übert. von: **Alma Dobry**, Paris, *Herstellung von Lösungen von Cellulose oder deren organischen Ester in wässrigen Lösungen von Perchloraten*, geeignet zur Fabrikation von künstlicher Seide, von Filmen, Kunstleder, Ultrafiltern u. a. Als Ausgangsstoffe werden genannt Baumwolle, Zellstoff, Papier, Acetylcellulose, Formylcellulose u. Mischungen davon. Geeignete Perchlorate sind die des Al, Be, Mg, Ca, Pb, Cu, Zn, Ba, Li. Beispiel: 100 kg getrocknetes Papier oder trockener Zellstoff werden mit 2100 l einer gesätt. Lsg. von 5  $Be(ClO_4)_2$ , 2  $BeO$  gemischt. Die Cellulose löst sich rasch u. kann mit W. ausgefällt werden. (E. P. 424 730 vom 20/2. 1934, ausg. 28/3. 1935. F. Prior. 21/2. 1933 u. 25/1. 1934.) BRAUNS.

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von Kunstseide, Bändern, Filmen u. dgl.* aus wss. Cellulose- oder Cellulosederivatlsgg., dad. gek., daß als Fällfl. KW-stoffe bzw. halogenierte KW-stoffe verwendet werden, die der Spinnlsg. wenig oder kein W. entziehen. Der Faden verläßt das Bad in noch im wesentlichen fl. Zustand u. wird alsdann verfestigt. (Can. P. 336 221 vom 20/7. 1931, ausg. 10/10. 1933.) SALZMANN.

**Henry Dreyfus**, London, *Herstellung von künstlichen Fäden, Bändern, Filmen u. dgl.* aus Cellulosederivatlsgg. Die unter Verwendung von mit W. nicht mischbaren Lösungsm. hergestellte Spinnlsg. wird in ein kurzes, etwa 25—50 mm langes W.-Bad versponnen, aus dem die Seide in noch teilweise fl. Zustand entfernt u. im Anschluß daran verfestigt wird. (Can. P. 336 222 vom 20/7. 1931, ausg. 10/10. 1933.) SALZMANN.

**Cellanese Corp. of America**, New York, N. Y., übert. von: **Arthur Eichengrün**, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung von feinfädiger Kunstseide*, dad. gek., daß Cellulosederiv. in einem Gemisch von Aceton, A. u. geringen Mengen W. gel. u. in üblicher Weise, jedoch mit erhöhter Abzugsgeschwindigkeit, trocken versponnen werden; der zu erspinnende Titer wird durch Verändern des Mengenverhältnisses der Löserbestandteile reguliert. (Can. P. 336 282 vom 3/9. 1931, ausg. 10/10. 1933.) SALZMANN.

**Eastman Kodak Co.**, Rochester, N. Y., übert. von: **Dennis E. Northrup**, Kingsport, Tenn., V. St. A., *Herstellung von ein- oder mehrfarbigen bzw. gesprenkelten Formstücken* aus Celluloseacetat. 100 g Acetylcellulose, 50 g Diäthylphthalat u. 400 g Aceton werden gel. u. mit 600 g Toluol, in dem 0,1 g Krystallviolett gel. ist, versetzt. Das ausgefällte Pulver wird im Vakuum von Lösungs- u. Fällmitteln befreit u. in Tafelform getrocknet. Nach anderen Ausführungsformen kann die bereits ausgefällte pulverförmige plast. M. erneut in einem Lösungs-, Fällmittel u. Farbstoff enthaltenden Bade verrührt werden, sofern man nicht vorzieht, letzteren bereits dem Lösungsm. für den Celluloseester zuzugeben. Das gefärbte Pulver kann tablettiert u. mit anders gefärbten Tabletten verarbeitet werden. (A. P. 1976 863 vom 11/9. 1931, ausg. 9/10. 1934.) SALZMANN.

**Du Pont Cellophane Co., Inc.**, übert. von: **William Hale Charch**, Buffalo, und **Theron G. Finzel**, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Verbundstoff*, hergestellt durch Vereinigen zweier beliebiger Folien, z. B. aus Cellulosehydrat, Gelatine, Papier, Metallfolie mittels einer wasserdichten M. aus Cellulosederiv., Harz u. Wachs oder aus Kunstharz u. Wachs oder aus Öl u. Wachs u./oder Harz, die in geschmolzenem Zustande kontinuierlich, z. B. mit Walzen aufgetragen, worauf die Folien zwischen 2 Walzen vereinigt werden. (A. P. 1983 520 vom 22/4. 1931, ausg. 11/12. 1934.) BRAUNS.

**Du Pont Cellophane Co., Inc.**, New York, übert. von: **Karl Edwin Prindle**, Cleveland, O., V. St. A., *Verbundstoff*, hergestellt durch Zusammenkleben von Folien aus regenerierter Cellulose mit Pappe, Gewebe, Metallfolie, Korken usw. unter Anwendung eines geeigneten Klebstoffes, wie beispielsweise: 1 Gewichtsteil Pontianiac-Späne, 0,6 Ricinusöl u. 1 A. (95%<sub>ig</sub>). (A. P. 1983 875 vom 10/12. 1930, ausg. 11/12. 1934.) BRAUNS.

**British United Shoe Machinery Co. Ltd.**, **David Baird Mac-Donald**, Narborough, und **Ronald Baird Mac-Donald**, Leicester, *Schuhkappensteife*. Man tränkt einen lockeren Filz mit einer mittels Aminin in ihrer Viscosität heruntersetzten Lsg. von 100 (Teilen) *Celluloid* in 297 Methanol, koaguliert den Überzug in W. zu einer aufgequollenen durchscheinenden M. u. behandelt mit gegebenenfalls ein Weichmachungsmittel enthaltendem Aceton nach. Das schwammförmige Aussehen der Kappe verschwindet hierbei, während ein großer Teil des Methanols durch Pressen in Freiheit gesetzt werden kann. (E. P. 419 951 vom 22/5. 1933, ausg. 20/12. 1934.) SALZMANN.

**Mishawaka Rubber and Woolen Mfg. Co.**, Mishawaka, Ind., übert. von: **Claude D. Mason**, Mishawaka, Ind., V. St. A., *Herstellung von Schutzkappen für Schuhe*. Gewebe werden mit der Lsg. einer Mischung aus 100 (Teilen) smoked sheets, 140 ZnO, 4 Tetramethylthiuramdisulfid u. 40 S in Gasolin imprägniert, zu einer Schuhkappe verformt u. bei starker Hitze vulkanisieret. (A. P. 1987 782 vom 22/10. 1931, ausg. 15/1. 1935.) SEIZ.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**Kukuk**, *Neuere Anschauungen über die Bildung der Kohle*. Nach kurzer Darst. der allgemein als richtig angenommenen u. der in der Fachwelt nicht einheitlichen Anschauungen werden die Gefügebestandteile der Kohle näher gekennzeichnet u. die Kohlenbildungstheorien von MC KENZIE TAYLOR u. STADNIKOFF auf Grund unserer petrograph. Erkenntnisse abgelehnt. Entw. der carbon. Pflanzenwelt aus den Ergebnissen der Unterss. von Dünnschliffen der Dolomitkonkretionen. (Umschau Wiss. Techn. 39. 573—75. 14/7. 1935. Bochum, Geolog. Abt. d. Westfäl. Berggewerkschaftskasse.) SCHUSTER.

**N. A. Orlow**, *Einige neue Anschauungen über die Entstehung von Kohle und Öl*. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 4. Nr. 9. 6—12. 1934.) SCHÖNFELD.

**N. A. Orlow** und **O. A. Radschenko**, *Zur Kenntnis der Humusstoffe*. VI. *Verwittern von Kukersit*. (V. vgl. C. 1935. I. 339.) Bei der Verwitterung bei 105° an der Luft verwandelte sich der Schiefer in ein Prod., das sämtliche Eigg. der Huminsäuren aufweist. Als Zwischenprod. der Verwitterung scheinen kohlehydratähnliche Stoffe zu entstehen, welche an die von GELIS aus Zucker erhaltenen karamelartigen Prodd. erinnern. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1476—79. 1934.) SCHÖNFELD.

**A. Hoffmann**, *Die Braunkohlevorräte Deutschlands*. (Braunkohle 34. 409—14. 22/6. 1935. Berlin.) SCHUSTER.

**Charles Hanot**, *Die industrielle Aufbereitung von Kohlen mit Hilfe schwerer Flüssigkeiten*. Verf. von LESSING u. CHANCE. Ausführliche Beschreibung des Aufbereitungsverf. von DE VOOYS, der mit wss. Lsgg. von Baryt oder Baryt u. Ton arbeitet. Prakt. Ergebnisse. (Rev. univ. Mines, Métallurgie, Trav. publ. [8] 11 (78). 185—93. April 1935.) SCHUSTER.

**Ch. Hanot**, *Die industrielle Kohlenaufbereitung mit Hilfe schwerer Flüssigkeiten*. Als Nachtrag zu vorstehend referierter Arbeit wird auf eine Anlage zur Aufbereitung einer Korngröße von 5/15 mm mittels Baryt-lsgg. u. auf die Möglichkeit der Aufarbeitung schieferreicher Kohlen nach diesem Verf. hingewiesen. (Rev. univ. Mines, Métallurgie, Trav. publ. [8] 11 (78). 281. Juni 1935.) SCHUSTER.

**R. C. Downing**, *Herstellung von staubfreiem Koks durch Versprühen einer Öl-emulsion*. Beschreibung des bei der LOWELL GAS LIGHT COMP. angewandten, mit einem Spezialöl arbeitenden Verf. Ergebnisse u. Vergleich mit der Versprühung von Calciumchloridlsg. (Gas Age-Rec. 75. 603—05. 22/6. 1935. Lowell, Mass., Gas Light Comp.) SCHUSTER.

**R. A. Mott**, *Die Verbrennung von Koks*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. I. 3874. referierten Arbeit. (Colliery Guard. J. Coal Iron Trades 150. 989—91. 31/5. 1935.) SCHUSTER.

**M. K. Grosdowski und S. F. Tschuchanow**, *Vergasen von Brennstoffen mit mit Sauerstoff angereicherter Luft*. Unters. des Einflusses des O<sub>2</sub> auf den Generatorprozeß. Die Verss. wurden in der Hauptsache an akt. Holzkohle mit 88,64% C-Geh., außerdem noch mit Koks durchgeführt. Der O<sub>2</sub> reagierte mit der glühenden Kohleschicht äußerst schnell; am Ende der Schicht sinkt der O<sub>2</sub>-Geh. des Gases prakt. auf Null. Dies gilt sowohl für die akt. Kohle, die in einem Quarzrohr von 1,8 cm Durchmesser eine brennende Schicht von 10 mm bildete, als auch für Koks, dessen brennende Zone im gleichen Rohr ca. 20 mm betrug. Selbst bei Anreicherung der Luft bis auf 56% O<sub>2</sub> lassen sich in der Brennzone nur 0,8% O<sub>2</sub> nachweisen. Als Brennzone ist nach den Verss. die sichtbare glühende Kohleschicht zu betrachten, in welcher die Oxydation stattfindet. Es wurde festgestellt, daß in der Oxydationszone nicht etwa prim. CO<sub>2</sub> gebildet wird, das in der Red.-Zone des Generators zu CO reduziert wurde. Schon bei der ersten Berührung mit der glühenden Kohle (Aktivkohle) entstehen neben CO<sub>2</sub>, in einer Menge von 20—25% des O<sub>2</sub> etwa 24% CO, auf dessen Bldg. etwa 65% des Gesamt-O<sub>2</sub> verbraucht wurden. In der Brennzone finden demnach die beiden Rkk.:  $1. C + O_2 \rightarrow CO_2$  u.  $2. 2C + O_2 \rightarrow 2CO$  statt. Den Vorgang der C-Verbrennung kann man sich wie folgt vorstellen: O<sub>2</sub> bildet mit C CO<sub>2</sub> u. CO. Das CO<sub>2</sub> kann durch die gesamte C-Schicht hindurchgehen, ohne weiter zu reagieren, es kann aber teilweise in der Brennzone oder hinter ihr reduziert werden. Das prim. gebildete CO kann auch nach Hindurchgehen durch die Schicht nachgewiesen werden, kann aber auch in der Brennschicht in CO<sub>2</sub> verwandelt werden; letzteres verläßt die Zone als CO<sub>2</sub> oder als CO. Im wesentlichen wird der Prozeß reguliert 1. durch die C-Oberfläche (Dispersität u. Aktivität), 2. die Geschwindigkeit des Gasdurchblasens, 3. die O<sub>2</sub>-Konz. Mit der Abnahme der Dispersität u. Aktivität der Kohle vergrößert sich die Brennzone, sinkt das Verhältnis CO/CO<sub>2</sub> sowohl wegen geringerer Bldg. von prim. CO als infolge seiner stärkeren Oxydation; gleichzeitig kann die Red. des CO<sub>2</sub> innerhalb der gesamten Brennstoffschicht einen höheren Grad erreichen. Bei Steigerung der Gasdurchleitungsgeschwindigkeit steigt, infolge der Temp.-Zunahme, der intensiveren „Aktivierung“ des C u. Verkleinerung der Brennzone das Verhältnis des prim. CO/CO<sub>2</sub> u. sinkt die Möglichkeit für die Rk.  $CO + O_2$  u.  $CO_2 + C$ . Die Rolle der letzten Rk. nimmt ab mit zunehmender Geschwindigkeit innerhalb des gesamten Prozesses. O<sub>2</sub>-Konz.: Zunahme des PO<sub>2</sub> intensiviert sämtliche mit der Geschwindigkeitszunahme zusammenhängenden Erscheinungen u. begünstigt die Zunahme des Verhältnisses CO/CO<sub>2</sub> in der Brennzone, da die prim. Bldg. von CO in stärkerem Maße von PO<sub>2</sub> abhängt als die Bldg. von CO<sub>2</sub>. Mit der Steigerung der linearen Luftgeschwindigkeit wird der ganze O<sub>2</sub> auf der immer mehr abnehmenden Brennzone verbraucht, wobei das Gas nur CO enthält, was einer vollständigen Gasifizierung entspricht. Dieses prim. CO muß aus der Brennzone mit einer Geschwindigkeit entfernt werden, welche dessen Verbrennungsgeschwindigkeit übertrifft; nach dieser Grenzgeschwindigkeit verringert die weitere Steigerung des Blasens nicht den Gasifizierungsprozeß. Ein solcher Rk.-Verlauf erlaubt, die Stärke des Gasgenerators um ein Mehrfaches zu steigern. Die Zunahme des PO<sub>2</sub> in den Gasen beeinflusst die Gasifizierungsgeschwindigkeit in verschiedener Weise. Bis zu den Grenzgeschwindigkeiten des Blasens wird der Prozeß intensiviert, wonach

die Verbrennungsgeschwindigkeit dem zuströmenden O<sub>2</sub> proportional ist. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 7. 1398—1422. 1934.) SCHÖNFELD.

**F. B. Parke**, *Carburiertes Wassergas aus Schwerölen und Teer- und Emulsionsfragen*. Zusammenfassende Besprechung der in verschiedenen Anlagen gesammelten Erfahrungen über die Entwässerung des Teers. (Amer. Gas J. 142. Nr. 6. 32—34. 60. Juni 1935. Brooklyn, N. Y., Union Gas Comp.) SCHUSTER.

**Karl Fischer**, *Ein neuer Weg der Gastrocknung*. Hinweis auf die Bedeutung des in England seit mehreren Jahren prakt. bewährten Glycerin-Gastrocknungsverf. für die deutschen Gaswerksbetriebe. Beschreibung des Verf. (Chemiker-Ztg. 59. 516—17. 26/6. 1935. Berlin.) SCHUSTER.

—, *Einfluß der Ölvernebelung auf Naphthalin und Gumablagerungen*. Zusammenfassender Bericht über prakt. Erfahrungen mit der Einw. von Ölnebeln auf Naphthalinablagerungen u. von Ölnebeln ohne u. mit Inhibitorzusätzen auf die Gumbldg. in Brenngasen. (Amer. Gas J. 142. Nr. 6. 24. Juni 1935. Chicago, Ill., Techn. Dep., Standard Oil Comp. Indiana.) SCHUSTER.

**G. W. Kopelewitsch** und **A. I. Brodowitsch**, *Über die Entfernung von Naphthalin aus Koksofengas*. Ursachen der Verstopfungen der App. Maßnahme zur Verhinderung der Naphthalinabscheidung in den Gaskühlern usw. Die Temp. des Lösungsm. soll 40—45° nicht überschreiten, damit das Naphthalin nicht infolge zu hohen Dampfdruckes in das Gas übergehen kann. Das Waschöl soll nicht bis zur Sättigung mit Naphthalin verwendet werden. In einer Tabelle sind die Gleichgewichtsverhältnisse des Naphthalins in Gas u. Öl nach der PLANKSchen Formel  $P = C P_0$  wiedergegeben, zwecks erleichterter Orientierung bei der Wahl der zulässigen Naphthalin-Grenzkonz. im Öl. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 4. Nr. 9. 58—61. 1934.) SCHÖNFELD.

**F. S. Sinnatt** und **J. G. King**, *Hydrierung*. Inhaltlich ident. mit der C. 1935. II. 1115 referierten Arbeit. (Colliery Guard. J. Coal Iron Trades 150. 982—85. 31/5. 1935.) SCHUSTER.

**J. I. Prokopetz** und **A. W. Pawlenko**, *Berginisierung von Rohnaphthalin mittels Koksofengas*. (Vgl. C. 1934. I. 1590.) Für die Autoklavverss. diente ein Rohnaphthalin mit 0,59% S u. 78,3% Naphthalin Geh. Die Naphthalinhydrierung zu Tetralin in Ggw. von MoS<sub>3</sub> als Katalysator unter Anwendung von Koksgas mit 58% H<sub>2</sub>-Geh. hat sich als durchführbar erwiesen, u. zwar kann das Naphthalin restlos hydriert werden. Günstigste Temp. 420°; eine weitere Steigerung der Temp. auf 450—460° würde eine höhere H<sub>2</sub>-Konz. erforderlich machen, sie würde aber an sich die Hydrierungsgeschwindigkeit erhöhen. Der Einfluß der Temp. kann durch Anwendung größerer Katalysatormengen kompensiert werden. Die günstigsten Hydrierungsbedingungen mit Kokereigas sind, außer einer Temp. von 420°: Ein Anfangsdruck von 120 atü, Arbeitsdruck 250—300 atü, größere Mengen Katalysator u. eine ausreichend lange Kontaktdauer. Bei Anwendung besonders großer Katalysatormengen kann die Temp. bis auf 380° herabgesetzt werden. Das hydrierte Prod. ergab bei der Dest.: 6,9% bis 202°, 67,9% bis 202—208° (Tetralin), 19,4% über 208°. Die Fraktion bis 202° bestand aus Tetralin, Naphthenen, wie Dekalin usw. Die Fraktion über 208° kann als Waschöl für Bzl. Verwendung finden. Die Restgase sind angereichert an CH<sub>4</sub>, ihre Heizwärme stieg von ursprünglich 4405 auf 5199 Cal. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 4. Nr. 7. 58—61. 1934.) SCHÖNFELD.

**Edward Erdheim**, *Bleicherde in der Erdölindustrie*. Die tiefe Verfärbung der aktivierten Bleicherden bei ihrer Anwendung zur Entfärbung betrachtet Vf. als ein Anzeichen einer chem. Rk.; es findet vermutlich Bldg. eines Farblackes mit dem in der Bleicherde enthaltenen Fe statt. — Übersicht der Anschauungen über die Bleicherdewrkg. (Przemysł naftowy 10. 195—97. 1935.) SCHÖNFELD.

**S. N. Obrjadtschikow**, *Über die Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit beim Spalten mit der Temperatur*. Es wird bewiesen, daß die Aktivierungsenergie für verschiedene Erdölfraktionen verschiedene Werte hat u. nicht stets gleich 53 400 cal ist, wie GENIESE u. REUTER (C. 1932. I. 2264) gefolgert haben. Sie ist größer für die leichteren u. geringer für die schwereren Fraktionen. Bei gleichem Mol.-Gew. werden aromatisierte Fraktionen größere Werte der Aktivierungsenergie haben als Paraffin-KW-stoffe. Bei niedrigen Fraktionen wird sie größer sein bei stright run-Prod. als bei Spaltprodd., während das Verhältnis bei schweren Fraktionen umgekehrt sein wird. — Tabelle der Temp.-Intervalle, welche zur Verdoppelung der Geschwindigkeit der

Spaltrk. notwendig sind. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 26. Nr. 12. 35—37. 1934.) SCHÖNFELD.

**B. Tarassow und P. Ssenzow**, *Wiederholtes Spalten unter Anwendung von Rohstoff-Phlegmagemischen im Laboratorium*. Um die im Laboratorium erreichbaren Bzn.-Ausbeuten u. Verhältnisse dem Betrieb anzugleichen, wird vorgeschlagen, wie folgt zu arbeiten: Der 1. Vers. wird mit Rohstoff ausgeführt. Vom Spaltprod. werden ganze u. Zwischenfraktionen aufgenommen, letztere im Vakuum. Die folgenden Verss. werden mit einem Gemisch von Rohstoff u. Phlegma ausgeführt, indem man der Zwischenfraktion vom Vorvers. soviel Rohstoff zusetzt, daß die Gesamtmenge der beim 1. Vers. angewandten Rohstoffmenge entspricht. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 26. Nr. 11. 50—53.) SCHÖNFELD.

**I. W. Posnjak und G. W. Medwedew**, *Gewinnung von Flugzeugmotorölen aus den Restprodukten des Ssurachanschen und Embaeröldes nach der Methode der selektiven Lösung*. Günstige Ergebnisse bei der Reinigung von Bright stock-Ölen nach der Methode der selektiven Lösungsm. (Nitrobenzol, Phenol, Furfuro). Die Veredlung äußert sich in der Erniedrigung der D., Erhöhung des Viscositätsindex, Erniedrigung der CONRADSON-Koksmenge, Erhöhung des Flammpunktes usw. Beste Ergebnisse mit Nitrobenzol. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 26. Nr. 12. 44—49. 1934.) SCHÖNFELD.

**D. J. Kolomatzi und L. W. Shirnowa**, *Gewinnung von hochwertigen Flugzeugmotorölen aus Ssurachanschem Brightstock*. (Vgl. vorst. Ref.) Als beste Reinigungsmethode für das Prod. hat sich Extraktion mit Nitrobenzol erwiesen. Das Raffinat wird hierauf mit 15—20% Turbinenöl vermischt. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 26. Nr. 12. 49—55. 1934.) SCHÖNFELD.

—, *Öle von Meerestieren*. (Vgl. C. 1935. I. 1314.) Es werden nachstehende Kennzahlen mitgeteilt, welche für die Verwendung der Meerestieröle als Brennstoff wichtig sind:

Öl von	Verbrennungswärme	Flammpunkt	D <sub>15</sub>	Viscosität (ENGLER)		
				25°	56°	100°
Balaena mysticetus . . .	9204	210°	0,9264	12,16	2,6	1,4
Delphinus Delphis . . .	8998	254°	0,9349	5,4	2,3	1,3
Phoca groenlandica . . .	9195	221°	0,9281	10,4	3,7	1,7
Squalus zygoena . . .	9474	300°	0,9318	6,6	2,8	1,6
Mustelus vulgaris . . .	9845	312°	0,9333	5,2	2,5	1,5
Gadus morrhua . . .	9091	175°	0,9318	13,8	5,1	1,7
Clupea harengus . . .	9384	218°	0,9259	8,3	3,0	1,6
Centrophorus cales . . .	10335	220°	0,8814	3,5	1,8	1,2
Centrophorus granulosus . . .	10790	234°	0,8658	2,6	1,5	1,1
Centrophorus squamosus . . .	10404	237°	0,8690	4,0	1,8	1,2
Galeus canis . . .	9441	300°	0,9291	7,0	2,8	1,6

Angaben über prakt. Verwertung der entfetteten Rückstände. (G. Chimici 29. 11—14. 1935.) GRIMME.

**Mayo Dyer Hersey**, *Kurzer Abriss über die Theorie der Schmierung*. I. Einleitung; Viscosität und Reibung. Enthält geschichtlichen Überblick, Beziehung zwischen NEWTONS Gesetz u. den Formeln von PETROFF u. POISEUILLE, Formeln für Temp.-u. Druckabhängigkeit der Viscosität u. für Energieverlust in Achslagern. (J. Franklin Inst. 219. 677—702. Juni 1935. Brown Univ.) HUTH.

**K. S. Ramaija und S. Chaiman**, *Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Schmierölen*. II. (I. vgl. C. 1935. I. 833.) Unters. der Einzelstadien der „Parafflow“-Herst. (vgl. DAVIS, A. P. 1 815 022; C. 1931. II. 2096). Die Rk. der Paraffinchlorierung entspricht, bis zu einem Chlorierungsgrad von ca. 13%, der Formel

$$[Cl]_a = K T P V \cdot e^{-KH}$$

(nach der Vorschrift der Patentschrift wird Paraffin bis auf 10—12% Cl chloriert). In der Formel bedeutet  $[Cl]_a$  den Gesamt-Cl-Geh.,  $T$  die Dauer der Cl<sub>2</sub>-Einleitung,  $P$  den Anfangsdruck des Cl<sub>2</sub>,  $V$  die Geschwindigkeit der Cl<sub>2</sub>-Einleitung,  $H$  die Paraffinschichthöhe,  $K$  Konstante. Zur annähernden Best. des gebundenen Cl im Paraffin eignet sich am besten die n<sub>D</sub>-Best. bei 50°. Die FF. der chlorierten Prod. stehen in keinem ganz geradlinigen Verhältnis zur Chlorierungsstufe, können aber ebenfalls für

den genannten Zweck verwendet werden. Von dem Kondensationsprod. des chlorierten Paraffins mit Naphthalin ist erst der nach Dest. bis Kp., 320° verbleibende Rückstand als „Paraflow“ anzusehen (0,5% erniedrigen den E. um 20°). Optimales Verhältnis der reagierenden Komponenten, ausgehend von Grosnyparaffin, F. 52—54°: Chlorieren des Paraffins bis auf 13% Cl, Anwendung zur Kondensation: 100 Teile chloriertes Paraffin, 14 Teile Naphthalin, 14 Teile AlCl<sub>3</sub>, 250—300 Teile Lg. (160—260°). Aus 100 Teilen chlorierten Paraffins + Paraffin erhält man 55% Paraflowfraktionen. Die Hauptmenge des auf 13% Cl chlorierten Paraffins besteht aus Dichloriden, welche vermutlich direkt, nicht unter prim. Bldg. von Monochloriden entstehen. Paraflow ist ein Kondensationsprod. von Paraffindichloriden mit Naphthalin. Paraflow ergab: Cl 0%, C 87,5%, H 12,04%, Mol.-Gew. 884—891. Es wird angenommen, daß das Paraflowmol. aus einem Naphthalin- u. zwei C<sub>6</sub>-Ringem besteht. Zwei Paraffinseitenketten bestehen aus mindestens je 25 C-Atomen. (Petrol.-Ind. [russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] 26. Nr. 12. 37—44. 1934. Moskau.)

SCHÖNFELD.

**M. P. Perederi**, *Schnellbestimmung des Schwefels in Kohle und Koks*. Als Nachteile der ESCHKA-Methode werden genannt die Notwendigkeit, reine Chemikalien zu benutzen, der Zeitverlust u. die Ungenauigkeit bei höheren S-Gehh. — Vf. beschreibt ein eigenes Verf., bei dem unter einer Glasglocke mit Abzug nach dem Absorptionsgefäß (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) die Probe mittels eines mit Methylalkohol getränkten Wattebausches zur Entzündung gebracht u. im O<sub>2</sub>-Strom verbrannt wird (O<sub>2</sub> aus Bombe, gewaschen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH u. H<sub>2</sub>O). Der Inhalt der vorgelegten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Waschflasche wird mit 1-n. NaOH titriert (ccm NaOH · 0,0016 = S-Geh. in der Probe); statt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann man auch J<sub>2</sub>-Lsg. vorlegen u. mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titrieren. Das Verf. erfordert nur 15—20 Min., der Fehler beträgt bei Vergleichsanalysen gegenüber ESCHKA-Verf. maximal 0,03% (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 4. Nr. 3. 64—65. 1934.) R. K. MÜLLER.

**J. S. Chotinski und W. J. Bogomolow**, *Die gleichzeitige Bestimmung des Asche- und Schwefelgehaltes in der Kohle*. Die Vers.-Ergebnisse über die Best. von Asche u. S in Kohlen zeigten, daß es möglich ist, durch Verbrennung der Kohle bei tieferen Temp. in einem feuchten O<sub>2</sub>-Strom die Asche u. den S-Geh. zu bestimmen, da in der Asche nur ganz geringe S-Mengen verbleiben. Bei der Absorption der Verbrennungsprodukte durch eine Hypochloritlsg. ist es zweckmäßig, die Menge der gebildeten Schwefelsäure auf gewichtsanalyt. Wege zu bestimmen. Bei der Absorption in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. ergibt die titrimetr. Best. den gewichtsanalyt. Bestst. naheliegende Resultate. Um genauere Resultate zu erhalten, kann aus der Asche noch das Sulfat ausgezogen werden u. bei der Best. des S-Geh. berücksichtigt werden. (Ukrain. chem. J. [ukrain.: Ukrainski chemitschni Shurnal] 8. 386—92. 1933.)

KLEVER.

**I. Taranenko**, *Gleichzeitige Bestimmung des Ammoniaks und des Schwefelwasserstoffs in dunklen und gefärbten Flüssigkeiten*. Zur Best. von NH<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>S, z. B. in Absorptionsölen, schlägt Vf. vor, die Fl. in einem Rundkolben mit absteigendem Kühler (dazwischen Tropfenfänger) zu erhitzen u. die Dest.-Prodd. nacheinander mit 1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 0,1-n. J<sub>2</sub>-Lsg. (dieser nachgeschaltet zur Vermeidung von J<sub>2</sub>-Verlusten 0,1-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg.) zu absorbieren. Die Fl. soll 1/2—1 Stde. auf 100—150° erhitzt werden. (Koks u. Chem. [russ.: Koks i Chimija] 4. Nr. 3. 65—66. 1934.) R. K. Mü.

—, *Wert und Bedeutung der Untersuchungsmethoden für Erdölserzeugnisse*. Wert u. Anwendbarkeit der einzelnen, vom A.S.T.M. Committee D2 in Amerika als Norm vorgeschlagenen Untersuchungsverff. für Erzeugnisse der Mineralölindustrie werden auf ihre Brauchbarkeit krit. besprochen. (Petrol. Wld. [London] 32. 27—32. 58—66. Febr. 1935.)

K. O. MÜLLER.

**L. D. Glusman**, *Bestimmung der Reinprodukte in kleinen Mengen Rohbenzol und Rohbenzolfraktionen*. Die Methode beruht auf der Trennung der Gemische von Bzl., Toluol usw. durch Dest. in binäre Gemische u. Analyse der letzteren nach dem mittleren Kp. von je 30 ccm der erhaltenen Fraktionen. 100—150 ccm werden bis 180° aus einem Kolben von 200—250 ccm mit Kugelaufsatz dest. (4 ccm/Min.). Das Destillat wird mit 10% NaOH (D. 1,1) gewaschen, hierauf mit 7 Vol.-% konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 Min. geschüttelt, mit 1% W. nachgewaschen, dann mit NaOH neutralisiert u. mit 1% W. nachgewaschen. Das gereinigte Destillat wird aus dem Rundkolben mit Dreikugelaufsatz u. 600-mm-Kühler (1 cm Durchmesser) dest. (1 ccm/Sek.), mit 50-ccm-Büretten als Vorlagen. Es werden folgende Fraktionen aufgefangen: 1. Bis 115—116°; 2. 115 bis 141° u. zwecks Best. von Xylol u. Solventh; 3. 141—180°. Zur genauen Xylol-u. Solventhbest. versetzt man das Prod. vor der Dest. mit genau 20 ccm „Ballast“, bestehend aus dest., mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NaOH gewaschenem, hochsd. Anthracenöl. Die ab-

gemessenen Fraktionen werden wie folgt untersucht: je 30 ccm werden aus einem Wurtzkolben (100 ccm, 63 mm Durchmesser, Halslänge 105 mm, Halsdurchmesser 21 mm) u. einem Kühler von 600 mm Länge u. 10,5 mm Durchmesser dest. (1 Tropfen/Sek.). Bestimmt wird die Temp., bei der 50% Fl. abdestillieren (15 ccm). (Betriebs-Lab. [russ.: Sawodskaja Laboratorija] 3. 710—13. 1934. Charkow.) SCHÖNFELD.

**Rudolf Koetschau**, *Über absolute Farbwerte von Mineralölen und ihre Bestimmung im Pulfrich-Photometer*. An Stelle empir. Farbmessungen von Mineralölen setzten Vf. unter Berücksichtigung des LAMBERT-BEERSchen Absorptionsgesetzes absolute Farbwerte. Durch Logarithmierung der prozentualen Lichtdurchlässigkeit, bezogen auf 1 cm Schichtdicke, erhält man die Extinktionskoeff.  $K$  für die einzelnen Spektralfarben; durch Logarithmierung der  $K$ -Werte, für die vorzugsweise die Best.  $K$  57 (gelb) u.  $K$  47 (blau) von Vf. vorgeschlagen wird, errechnet man die absoluten Farbkurven. Diese verlaufen im Spektralgebiet Gelb-Blau bei Mineralölen prakt. geradlinig u. können durch ihre Neigungsdifferenz  $\log \cdot \log \Delta$  ausgedrückt werden. Vf. hat die absol. Farbwerte von Mineralölen im PULFRICH-Photometer nach den beiden voneinander unabhängigen Gesichtspunkten der Farbtiefe ( $K$ -Werte) u. des Farbtyps ( $\log \cdot \log \Delta$ ) bestimmt. Die Prüfung der absol. Farbwerte von gealterten Mineralölen, ergibt entsprechend der prozentualen Änderung der ursprünglichen Farbtiefe, den speziellen Alterungsgrad  $k'/K$  u. entsprechend der Änderung des Farbtyps den absol. prozentualen Farbverlust. In Verb. mit anderen analyt. Daten bilden die absol. Farbwerte eine Ergänzung der Mineralölanalyse, die auch zu prakt. Zwecken, z. B. im Motorenbetrieb, wertvolle Hinweise gibt. (Oel Kohle Erdoel Teer 11. 351—61. 1/6. 1935.) K. O. MÜLLER.

**E. L. Lederer**, *Über absolute Farbangaben bei Mineralölen durch Absorptionsmessungen*. Auf der Theorie der Lichtabsorption im sichtbaren Gebiet für Stoffe, die keine selektive Absorption aufweisen, werden Formeln für die eindeutige Charakterisierung der Farbe eines Öls durch die Konstanten  $F_t$  (Farbtiefe) u.  $F_s$  (Farbstich) aufgestellt. Diese Konstanten werden in einem besonderen Rastersystem graph. ermittelt. Die Farbtiefe ist definiert als der Logarithmus des Extinktionskoeff. bei der Stelle maximaler Intensität im Sonnenspektrum. Der Farbstich ist definiert als Tangens des Neigungswinkels jener Geraden, welche den Logarithmus des Extinktionskoeff. im Rastersystem darstellt. Je größer  $F_s$ , desto rotstichiger, je kleiner, um so gelbstichiger ist die Farbe des Öles, während  $F_t$  das Maß für die Farbtiefe des Öles darstellt. Öle von stark abweichender chem. Zus. sind in den Kennzahlen gut zu unterscheiden. Die Absorptionsmessungen sollen möglichst über den ganzen Spektralbereich mit dem PULFRICHschen Stufenphotometer durchgeführt werden. (Petroleum 31. Nr. 21. 1—4. 22/5. 1935.) K. O. MÜLLER.

**Koppers Co. of Delaware**, übert. von: **Fidelity Trust Co.**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Reinigen von Gaswasser*. Das mittels W.-Dampf zu entphenolierende Gaswasser wird in eine beliebige Anzahl von Teilströmen unterteilt, jeder Teilstrom wird durch eine besondere Entphenolierungsvorr. unter Verrieseln hindurchgeleitet, während der W.-Dampf die Entphenolierungsvorr. nacheinander im Gegenstrom zum Gaswasser mit der Maßgabe durchströmt, daß er zwischen zwei Entphenolierungsvorr. jeweils mittels NaOH vom aufgenommenen  $C_6H_5OH$  befreit wird. Die Entphenolierung kann während der üblichen Dest. von Gaswasser mit W.-Dampf vorgenommen werden; die hierzu erforderliche Anlage wird an Hand von Zeichnungen beschrieben. (E. P. 427 890 vom 20/10. 1933, ausg. 30/5. 1935. A. Prior. 20/10. 1932.) MAAS.

**W. C. Holmes & Co. Ltd.**, **Charles Cooper** und **Daniel Mayon Henshaw**, Huddersfield, England, *Entphenolierung von Gaswasser*. Das Abwasser wird zur Entfernung von  $NH_3$  mit W.-Dampf dest., wobei ein Teil der Phenole mit übergeht. Sowohl aus dem Destillat wie auch aus dem Rückstand werden die Phenole mit Hilfe der üblichen Extraktionsmittel (Bzl., Leichtöl, Trikesylphosphat, Alkali, akt. Kohle) gewonnen. (E. P. 423 361 vom 25/7. 1933, ausg. 28/2. 1935.) NOUVEL.

**Semet-Solvay Engineering Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **William Tiddy**, Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Entphenolierung von Gaswasser*. Man erwärmt das Gaswasser auf eine 98° nicht übersteigende Temp., wodurch freies  $NH_3$  sowie  $H_2S$  u.  $CO_2$  entfernt werden, kühlt ab u. behandelt erst mit phenolhaltigem, dann mit frischem Leichtöl. Dem Leichtöl werden die Phenole in bekannter Weise mit NaOH entzogen. Die Vorr. ist durch eine Zeichnung erläutert. (A. P. 1 989 177 vom 20/5. 1931, ausg. 29/1. 1935.) NOUVEL.

**American Cyanamid and Chemical Corp.**, Del., übert. von: **Alphons O. Jaeger**, Mount Lebanon, Pa., V. St. A., *Reinigung von Rohanthracen*. Rohanthracen mit 15–35% Carbazol wird in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder anderen schwachen Alkalien mit heterocycl. Aldehyden (*Furfurol*) behandelt. Es bildet sich ein in Methylalkohol, A. u. Aceton l. Kondensationsprod. aus Carbazol u. Furfurol, das durch Filtration vom unl. Anthracen getrennt u. im Filtrat durch Dampf oder h. W., gegebenenfalls unter Zugabe einer geringen Menge NH<sub>3</sub>, wieder in seine Komponenten gespalten werden kann. Nach Trennung von dem in W. u. Alkoholen unl. Carbazol kann der Aldehyd erneut verwendet werden. (A. P. 1 978 580 vom 30/1. 1931, ausg. 30/10. 1934.) PRO.

**Phillips Petroleum Co.**, übert. von: **Malcolm Phillip Youker**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Überführung von Naturgas in flüssige Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. C. 1931. II. 2250. — A. P. 1 800 586.) Es ist noch hinzuzufügen, daß die Umwandlung auch bei Temp. > 500° F vorgenommen werden kann. (Can. P. 335 626 vom 18/5. 1932, ausg. 12/9. 1933.) PROBST.

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Gustav Egloff**, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe*. Gasförmige Paraffine enthaltende Gase (Erdgas mit 75% Methan, etwa 10% Äthan, etwa 7% Propan u. höheren Homologen; Druckhydrirungsgase u. Spaltgase mit mehr oder weniger hohem Geh. an olefin. Gasen) werden je nach Zus. zwischen 540 u. 870° u. unter Drucken von 3,5–6 at in C-reichere Prodd. umgewandelt, die nach Kühlung mit fl. KW-stoffen, gemischt mit dem teilweise in Dampf-form übergeführten Kühlmittel in Ggw. von Katalysatoren (Al, Cr, Zn, Fe, Ni, Co, Ca, Ba, Sr, Mo, W, Ti, deren Oxyden u. Verbb. bzw. Gemischen derselben; Pt, Pd, Os, deren Verbb., vorzugsweise auf Trägerstoffen fein verteilt, auch Fullererde oder Naturtone, allein oder gemischt mit Alkali- oder Erdalkalioxyden oder den genannten Katalysatoren) zwischen 290 u. 480° u. unter Drucken von 1 at, darunter oder darüber (70 at), gegebenenfalls in Ggw. von H<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>-haltigen Gasen (Wassergas), zu fl., aromat., olefin. bzw. paraffin. KW-stoffen polymerisiert werden. (A. P. 1 988 112 vom 29/5. 1930, ausg. 15/1. 1935.) PROBST.

**Semet-Solvay Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Earl Biddle Conklin**, Detroit, Mich., und **Joseph J. Lawton**, Syracuse, N. Y., V. St. A., *Destillation von Leichtöl*. Rohleichtöl wird mittels direktem W.-Dampf in ein harz-, teer- u. naphthalinhaltinges Rückstandsöl u. in ein Rohbenzin zerlegt. Das zuvor entwässerte Rohbnz. wird mit Säure gewaschen, von anfallendem Schlamm getrennt, neutralisiert u. in eine Fraktionierkolonne übergeführt, wo eine nochmalige Trennung mit W.-Dampf in einen schwerer flüchtigen Rückstand u. in ein leichter flüchtiges Kondensat stattfindet. Das letztere wird in einer Serie hintereinandergeschalteter Kolonnen in Fraktionen mit engen Siedegrenzen (*Bzl.*, *Toluol*, *Xylol*) zerlegt, wobei die jeweils niedriger sd. Fraktion durch Dämpfe der nächsthöher sd. abgetrieben wird. (A. P. 1 954 790 vom 25/9. 1930, ausg. 17/4. 1934.) PROBST.

**Edgar William Brocklebank**, Cannock, und **William Bertram Mitford**, Cheshington, England, *Thermische Spaltung von Gemischen von Kohle und Öl*. In einer geneigten, um ihre Achse drehbaren, zylindr. Retorte wird ein Gemisch von verschiedenen Kohlensorten u. Öl von außen auf Temp. zwischen 350 u. 550° erhitzt, so daß ein zwar fester, aber nicht an den Wänden haftender Koks erhalten wird, der am unteren Ende abgezogen wird, während die gebildeten Gase am oberen Ende entweichen. — Eine Kohle mit 80–91% C u. 5,5–14,5% O<sub>2</sub> liefert einen festen, eine Kohle mit 75 bis 80% oder 90–93% C u. 15–19,5% oder 3–5,5% O<sub>2</sub> dagegen einen nur leicht gefritteten Koks. — Ein brauchbares Kohle-Ölgemisch wird z. B. erhalten aus: 1 (Gewichtsteil) gut backender Koks-kohle (85% C u. 5,9% O<sub>2</sub>), 2 schlecht backender, zur Verkokung ungeeigneter Kohle (76% C u. 16% O<sub>2</sub>) u. 3 Teeröl, das von seinen flüchtigen Bestandteilen befreit ist. (E. P. 426 645 vom 6/10. 1933, ausg. 2/5. 1935.) PRO.

**Physical Chemistry Research Cy.**, V. St. A., *Vercracken von pflanzlichen und tierischen ölhaltigen Stoffen*, insbesondere von Erd- u. Palmnüssen, Ölfrüchten u. Saaten, Fischen u. dgl. Das Gut wird mit 0,3–1,5% NaOH u. 0,5–1,5% frischem Ca(OH)<sub>2</sub> (bzw. wasserfreiem CaCO<sub>3</sub>) versetzt u. zweckmäßig unter Einleiten von W.-Dampf in geschlossenen oder Destillationsbehältern auf 400–500° erhitzt. Das Rk.-Prod. wird fraktioniert unter Erhalt von *Treibstoffen*, während die holzigen Rückstände als Bleichmittel u. die gleichzeitig anfallenden hochbrennbaren Gase nach Art des Ölgases Verwendung finden können. (F. P. 767 362 vom 11/4. 1933, ausg. 17/7. 1934.) SALZM.

**Jones & Laughlin Steel Corp.**, übert. von: **Robert W. Campbell** und **Fred W. Wagner**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Raffination von Leichtöl*. Rohleichtöl mit

wesentlichem Geh. an ungesätt. S-Verbb., Paraffin-KW-stoffen u. Olefinen wird durch Einw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66° B) von den Olefinen befreit, während die ungesätt. S-Verbb. nicht angegriffen werden. Man trennt vom Säureschlamm, neutralisiert mit Kalkmilch oder Natronlauge oder einem Gemisch beider u. dest. Aus dem Dest. (Kp. 68—115°) werden hierauf durch Einw. von 98%<sub>ig</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auch die schwefelhaltigen, ungesätt. KW-stoffe abgeschieden. Nach Trennung vom Säureschlamm u. Neutralisation wird erneut dest. Aus dem Dest., das aus Bzl. u. Paraffin-KW-stoffen besteht, wird das Bzl. durch Ausfrieren von seinen nicht erstarrenden Begleitern getrennt. (A. P. 1 991 843 vom 16/6. 1933, ausg. 19/2. 1935.)

PROBST.

**Aktiebolaget Separator-Nobel**, Schweden, *Alkaliwäsche von Spaltbenzinen*. Um bei der Neutralisation von Spaltbenzinen mittels Alkalilauge gewisse organ. Säuren, wie Phenole, Kresole, die eine wichtige Rolle als Antioxydationsmittel spielen, nicht mit herauszuwaschen, beschränkt man die jeweilige Behandlungsdauer auf sehr kurze Zeit, z. B. Bruchteile einer Minute oder wenige Minuten. (F. P. 779 180 vom 3/10. 1934, ausg. 30/3. 1935.)

BEIERSDORF.

**Jones & Laughlin Steel Corp.**, übert. von: **Robert W. Campbell und Fred W. Wagner**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Reinigung von Benzol*. Reines Handelsbenzol (Kp. 77,5—82,5°) oder eine 90% Bzl. enthaltende Leichtölfraction wird unter Durchwirbelung mit Luft durch langsames Ausfrieren von Verunreinigungen mit niedrigem F. (CS<sub>2</sub>, Thiophen, Paraffin-KW-stoffe) befreit. — Man erhält reinstes Bzl., F. 5,4°;  $s = 0,8838$ ; Kp.-Intervall 0,5°. (A. P. 1 991 844 vom 7/6. 1934, ausg. 19/2. 1935.)

PROBST.

**Jean de Granville und Léopold Davion**, Frankreich, *Reinigung von Benzol-Kohlwasserstoffen*. Die KW-stoffe werden in essigsäurem Elektrolyten (1,5 g Na-Acetat, 2,5 g Al-Acetat, 0,5 g Essigsäure, 100 g W.) emulgiert u. durch einen niedrig gespannten Strom von geringer Stromstärke unter starkem Rühren elektrolysiert. Die Stromzuführung erfolgt durch Platin- oder Kohlelektroden, die ganz oder teilweise als Rührer ausgebildet sein können. Nach der elektrolyt. Behandlung wird viermal, u. zwar mit einer sd., 3—5% Bleiacetat enthaltenden Lsg., mit Gebrauchswasser, mit schwach alkal. W. u. zuletzt mit reinem W. gewaschen. Die KW-stoffe werden dadurch von ihrem gesamten freien u. gebundenen S befreit. (F. P. 773 011 vom 8/8. 1933, ausg. 10/11. 1934.)

PROBST.

**Jean de Granville und Léopold Davion**, Frankreich, *Verfahren zur Reinigung roher Kohlenwasserstoffe*. Rohe KW-stoffe (Bzl., Erdöle, Urteere, Braunkohlenteere) werden bei niedriger Temp. u. unter atmosphär. oder vermindertem Druck der reduzierenden Wrkg. von aktiviertem H<sub>2</sub> („schwerem Wasserstoff“, „Hyzon“) ausgesetzt u. von Verunreinigungen, wie freiem oder gebundenem S, harzbildenden Substanzen, Polymerisationsprod. u. Harzen befreit. Das Hyzon kann man entweder in einer beliebigen Anlage gewinnen u. als solches auf die KW-stoffe einwirken lassen oder in Ggw. derselben durch stille elektr. Entladung aus H<sub>2</sub> erzeugen. — Freier S wird zu H<sub>2</sub>S reduziert, aus Thiophen sollen unter der Einw. von 2 Mol Hyzon (H<sub>3</sub>) 2 Mol Äthylen, aus Phenolen unter Freiwerden von W. teils Bzl.-KW-stoffe, teils Cyclohexanole, aus Styrol Äthylbenzol, aus Benzofurfuran Bzl., Äthan u. W. gebildet werden. — Ein Zusatz von Hyzon zu Erdölen (Kp. über 150°) beim Spaltprozeß soll die Bldg. flüchtiger KW-stoffe (Kp. unter 150°) wesentlich begünstigen. — Die rohen KW-stoffe können fl. oder dampfförmig zur Rk. gelangen. (F. P. 777 381 vom 10/8. 1934, ausg. 18/2. 1935. D. Prior. 22/8. 1933.)

PROBST.

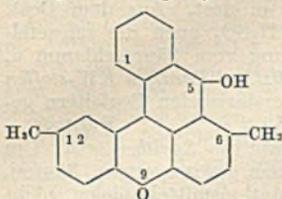
**International Hydrogenation Patents Co. Ltd.**, Liechtenstein, *Stabilisieren von Kohlenwasserstoffgemischen*. Um die Verharzung von aus KW-stoffen bestehenden Motortreibstoffen u. dgl. zu verhindern, leitet man sie in Dampfform zusammen mit H<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>-haltigen Gasgemischen bei Tempp. zwischen 300 u. 400° bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck über hydrierend wirkende Katalysatoren, vorzugsweise Verb. von Metallen der 6. Gruppe des period. Systems. Die Behandlungsdauer soll 50 Sekunden nicht überschreiten; zweckmäßig läßt man eine Behandlung mittels adsorbierender Erden, Silicagel, akt. Kohle etc. vorausgehen. (F. P. 779 130 vom 1/10. 1934, ausg. 29/3. 1935. E. Prior. 19/10. 1933.)

BEIERSDORF.

**Universal Oil Products Co.**, V. St. A., *Motortreibmittel*. Um die Harzbildung in als Motortreibmittel dienendem Spaltbenzin zu verhindern, setzt man dem Bzn. eine geringe Menge einer zwischen 200 u. 300°, vorzugsweise zwischen 230 u. 280° sd. Braunkohlenteerfraction zu. (F. P. 779 563 vom 11/10. 1934, ausg. 9/4. 1935.)

BEIERSDORF.

**Wilmot & Cassidy Inc.**, Frankreich, *Herstellung von O-haltigen heterocyclischen Verbindungen.* Man erhitzt 100 g *p*-Kresol u. 68 g *Phthalsäureanhydrid* in Ggw. von 40,8 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 Stdn. auf 160°, wobei 2,7-Dimethylfluoran entsteht. Durch



Behandlung von 45,3 g dieses Prod. mit 317 g 20%ig. Oleum während 8 Stdn. bei 20–25° erhält man 6,12-Dimethylcoerozenol von nebenstehender Formel, das bei der Red. mit Zn-Staub in 6,12-Coerozan übergeht. Beide Verbb. sowie das 6,12-Dimethylcoerozenolacetat, ferner das auf bekannte Weise erhaltliche Triphenyldioxazin u. das Diphenylbenzofuran rufen in Petroleum-KW-stoffen Fluorescenz hervor. (F. P. 778 660 vom 22/9. 1934, ausg. 22/3. 1935. A. Prior. 24/7. 1934.) NOUVEL.

[russ.] G. I. Deschalit, Die Kokserzeugung. Charkow-Kijew: Goss. nautsch-techn. isd. 1935. (V, 244 S.) Rbl. 4.50.

Paul Rosin, Hans Georg Kayser und Reinhard Fehling, 1. Die Zündung fester Brennstoffe auf dem Rost. 2. Untersuchungen über das Zündverhalten. Berlin: VDI-Verl. in Komm. 1935. (47 S., 14 S.) 4°. = Berichte d. techn.-wirtschaftl. Sachverständigenausschüsse d. Reichskohlenrats. Bericht D, 51. M. 2.25.

## XX. Sprengstoffe. Zündwaren. Gasschutz.

C. A. Woodbury und W. C. Holmes, *Kommerzielle Explosivstoffindustrie.* Entwicklungsgeschichtlicher Überblick über die fabrikmäßige Erzeugung von Schwarzpulver u. Dynamit in den Vereinigten Staaten. (Ind. Engng. Chem. 27. 632–37. Juni 1935. E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co., Inc., Wilmington, Del.) F. BECKER.

Charles E. Munroe und J. E. Tiffany, *Die Prüfung zugelassener Sprengstoffe.* Zusammenfassender Bericht über die Tätigkeit des U. S. Bureau of Mines bei der Aufstellung der Liste zugelassener Sprengstoffe. (Ind. Engng. Chem. 27. 655–58. Juni 1935. U. S. Bureau of Mines Experiment Station, Pittsburgh, Pa.) F. BECKER.

Paul Bernard, *Über die Messung der Drucke bei der Zersetzung explosiver Substanzen.* Vf. bringt Kurven zu der Beziehung zwischen dem durch den Cu-Zylinder angezeigten Druck zu dem wirklichen. Verss. mit schnell verbrennendem Pulver im Druckbereich von 1000–3500 kg/qcm. — Bei Druckmeßvorr. mit schwerem Stempel ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Abweichungen von der Höhe des Druckes; bei solchen mit leichtem Stempel sind die gemessenen Drucke stets geringer als die tatsächlichen. Der größte Unterschied mit etwa 17% tritt bei ungefähr 3000 kg/qcm auf. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200. 1728–30. 20/5. 1935.) F. BECKER.

W. M. Karassik, *Über die toxikologische Analyse der Erkrankungen durch Kampfgase.* Allgemeine Betrachtungen über die örtlichen, reflektor. u. Resorptionswrkgg. von Kampfgasen u. ihre Bedeutung für die Therapie. (Arb. allruss. Inst. exp. Med. [russ.: Trudy wssessojusnogo Instituta experimentalnoi Mediziny] 1. Nr. 1. 71–80. 1934.) KLEVER.

Herbert Michael, *Erste Hilfe bei Kampfstoffgeschädigten.* Allgemein verständliche Beschreibung der chem. Kampfstoffe u. ihrer Wirkungsweise, sowie Anweisungen für erste Hilfeleistungen bei Kampfstoffgeschädigten. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 50. 663–68. 11/5. 1935.) CORTE.

W. Mohrschulz, *Einige Bemerkungen zu der Abhandlung „Erste Hilfe bei Kampfstoffgeschädigten“ von Herbert Michael.* Richtigstellung einiger Angaben der vorst. Arbeit. (Dtsch. Apotheker-Ztg. 50. 775. 31/5. 1935. München.) CORTE.

Remington Arms Co. Inc., Del., V. St. A., übert. von: Edmund Herz, Berlin-Charlottenburg, *Herstellung von Bleitritiroresorcinat (I).* Man versetzt Lsgg. von Pb-Salzen mit Lsgg. von Mg-Trinitiroresorcinat (II) in Ggw. von freiem Trinitiroresorcin. II hat vor dem Na-Salz den Vorzug der leichteren Löslichkeit. Das ausgeschiedene I dient zur Herst. von Sprengstoffen. (A. P. 1 999 728 vom 27/2. 1928, ausg. 30/4. 1935. D. Prior. 8/11. 1927.) NOUVEL.

Winchester Repeating Arms Co., übert. von: Victor E. Rosien, New Haven, Conn., V. St. A., *Patronenhülse*, gek. durch eine innere auf der äußeren Papphülle aufgetragene Cellulosederiv.- oder -hydratschicht, welche das Entweichen der Verbrennungsgase durch die Papphülse verhindert. Hierdurch wird das lästige Hängenbleiben

beim Entfernen der durch den Abschluß geschwächten Hülse aus der Kammer verhindert. (A. P. 1 959 109 vom 14/3. 1932, ausg. 15/5. 1934.) SALZMANN.

## XXIV. Photographie.

**Hans Arens und Fritz Luft**, *Der gegenwärtige Stand der Theorien des latenten photographischen Bildes*. Die C. 1931. II. 809 (EGGERT) referierte Zusammenfassung der Silberkeimtheorie wird durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen ergänzt, u. es wird eine kurze krit. Zusammenfassung der Grundlagen der Oberflächenentladungs- u. der Micellartheorie gegeben. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 1—14. 1935.) LESZYNSKI.

**A. Steigmann**, *Reaktionen der Gelatinesensibilisatoren*. Nach einer Besprechung der Methoden zum Nachweis der Gelatinesensibilisatoren (VOGEL-Probe, FEIGLSche Jodazidprobe) berichtet Vf. von Verss. mit den Waschwässern einer völlig inert gemachten Gelatine u. einer sensibilisatorreichen NELSON-Gelatine, durch die die Ansicht gestützt wird, daß Thiosulfate die natürlichen Sensibilisatoren sind. (Photogr. Korresp. 71. 92—94. Juli 1935. Luxemburg.) LESZYNSKI.

**Lüppo-Cramer**, *Topographische Verhältnisse bei Bildumkehrungen*. Früher (vgl. z. B. C. 1929. II. 1617) beobachtete Erscheinungen der zweiten Umkehr werden vom Standpunkte der C. 1935. II. 1301 entwickelten Anschauungen aus diskutiert. (Photogr. Korresp. 71. 89—92. Juli 1935. Jena, Inst. f. angew. Optik.) LESZYNSKI.

**Marietta Blau**, *Über den Einfluß des Luftsauerstoffes auf den photographischen Prozeß der Ausbleichung*. Im Anschluß an die C. 1935. I. 1492 ref. Arbeit wird der Einfluß des O<sub>2</sub> auf den Herscheleffekt u. andere Ausbleichrkk. untersucht. Die Unters. des Herscheleffekts an nicht imprägnierten Gaslicht- u. AgBr-Papieren ergibt stets im Vakuum eine geringere Ausbleichung als in Luft. Ferner zeigte sich, daß bei intensiver Rotnachbelichtung im Vakuum stärkere Schleierbildg. auftrat als in Luft. Der Unterschied in der Ausbleichung ist nach Vorbehandlung in Pinakryptolgelb (1:2000) besonders deutlich. Der gleiche Befund ergibt sich bei mit Pinakryptolgelb imprägnierten Diapositiv- u. Negativemulsionen. — Diese Ergebnisse sprechen gegen die Dispersionstheorie des Herscheleffekts. Aber es wird auch fraglich, ob man an der Vorstellung von Regressionen oder Rehalogenierung festhalten soll: es erscheint die Annahme einer primären Oxydation der latenten Bildsubstanz ausreichend. Dafür spricht, daß Verss. mit NaNO<sub>2</sub> sowohl an Luft als auch im Vakuum den Herscheleffekt nicht beeinflussen. Hingegen zeigt sich bei den Verss. mit KBr u. Pinakryptolgelb, daß trotz Vakuum — im Gegensatz zu den Verss. mit Pinakryptolgelb allein — Ausbleichung eintritt, die allerdings viel geringer ist, also erst bei viel kleineren Lichtdichten einsetzt als bei den Verss. ohne KBr, die an Luft ausgeführt wurden. Es ist also eine Abhängigkeit der Ausbleichung im Rot von der Br<sup>-</sup>Konz. vorhanden. Dieser Einfluß tritt aber gegenüber dem Einfluß des Luft-O<sub>2</sub> zurück u. wird vielleicht nur sekundär durch ihn hervorgerufen. In den anderen Spektralbereichen setzt Nitrit die Ausbleichung sowohl bei Expositionen an Luft als auch im Vakuum herab. Wahrscheinlich überwiegt in diesen Spektralbereichen die Regression gegenüber dem reinen Oxydationsvorgang. — Die Rotempfindlichkeit mit Pinakryptolgelb imprägnierter Platten ist bei Vakuumaufnahmen — verglichen mit anderen Spektralbereichen — so gut wie gar nicht herabgesetzt; bei großen Lichtdichten tritt sogar eine Erhöhung der Empfindlichkeit auf, was besonders augenfällig wird, wenn beide Platten schwächerer Vorbelichtung ausgesetzt, also gewissermaßen durch Ag-Keime für Rot sensibilisiert wurden. Eine opt. Sensibilisierung durch das Pinakryptolgelb kann nicht vorliegen, da der Farbstoff erst ab 520 m $\mu$  merklich absorbiert. Bemerkenswert ist das Verh. von *Capriblau*, weil es sich um einen O-übertragenden Desensibilisator handelt, der sein Eigenabsorptionsgebiet in einem Spektralgebiet hat, für das die Diapositivplatten empfindlich sind. Hier wirkt der Desensibilisator als Sensibilisator — wahrscheinlich durch Übertragung der von ihm absorbierten Energie —, während gleichzeitig ein Oxydationsprozeß läuft, der vermutlich die Sensibilisierung ungünstig beeinflusst; schaltet man den O<sub>2</sub> aus, so tritt eine Erhöhung der Sensibilisierungswrkg. ein. (Photogr. Korresp. 71. Suppl. 21—23. Juli 1935. Wien, Inst. f. Radiumforsch.) LESZ.

**John Eggert**, *Fortschritte und Grenzleistungen in der Infrarotphotographie*. (Vgl. C. 1935. II. 173.) Ausführliche Zusammenfassung. Das Sensibilisierungsmaximum der fabrikmäßig hergestellten Platten konnte bis nach 1050 m $\mu$  gelegt werden. Spektralphotograph. Aufnahmen gelangen noch im Gebiet von 1360 m $\mu$ . Die spektrale Emp-

findlichkeit der im Handel befindlichen AGFA-Infrarotplatten wird mitgeteilt. Eine Reihe neuer Anwendungen wird angegeben. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 101—18. 1935.) LESZYNSKI.

**Gerhard v. Kujawa**, *Erfordernisse des Fliegerfilms*. Auf Grund der atmosphär. Bedingungen, denen die Luftbildaufnahme unterliegt, werden die speziellen Eigg. des Fliegerfilms hinsichtlich Gradation, Farbenempfindlichkeit u. Körnigkeit erläutert. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 128—34. 1935.) LESZYNSKI.

**Arpad v. Biehler und Alfred Fröhlich**, *Blendungsfreie Aufnahmen*. Die Verwendung von infrarot empfindlichem Material ermöglicht Aufnahmen mit Kunstlicht, dessen visuelle Helligkeit durch Vorschaltung von Blaufiltern auf etwa den 50. Teil herabgesetzt ist, wobei die Aufnahmeempfindlichkeit nur auf etwa die Hälfte vermindert ist u. — im Gegensatz zu Aufnahmen auf panchromat. Material — eine wesentliche Verfälschung der Farbwiedergabe nicht eintritt. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 119—27. 1935.) LESZYNSKI.

**Otto Watter**, *Untersuchungen über Pigmentpapier*. Unters. der durch verschiedene Übertragungsarten hervorgerufenen D.-Unterschiede. Die Beziehung zwischen der Empfindlichkeit des Pigmentpapiers u. der Bichromatkonz. läßt sich durch eine Hyperbel darstellen, wenn zum Kopieren offenes Bogenlicht benutzt wird. Bei Verwendung geschlossener Bogenlampen ist die Steilheit der Gradation um so größer, je geringer die Konz. des Bichromats ist. Für einen Lichtintensitätsbereich von 1:20 bis 1:25 ließ sich das Reziprozitätsgesetz bestätigen. Die Feuchtigkeit der Bichromatgelatine während der Belichtung ist ohne Einfluß. Von der Feuchtigkeit abhängig sind dagegen die Dunkelrk. (das „Altern“, eine Steigerung der Empfindlichkeit während der Lagerung, bewirkt durch im Dunkeln verlaufende Gerbungsrrkk.) u. der Nachkopiereffekt. Dunkelrk. u. Nachkopiereffekt wachsen mit der Bichromatkonz. Die Haltbarkeit der Bichromatgelatine steigt gegenüber der Zimmertemp. bei einer Aufbewahrungstemp. von 0° etwa um das 24-fache. Die Temp. der Gelatineschichten während des Kopierens hat einen merklichen, von der Bichromatkonz. abhängigen Einfluß auf die D. Der Temp.-Koeff. (Empfindlichkeitserhöhung pro 10°) errechnet sich aus den experimentellen Daten zu 1,3 für Pigmentpapiere, die in 5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sensibilisiert waren, zu 1,18 bei Sensibilisierung in 1% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Temp. oberhalb 40° wirken schädlich. Einw. von H<sub>2</sub>S u. SO<sub>2</sub> führt zur Schleierbildg. (Photogr. Korresp. 71. Nr. 6. Suppl. 9—20. Juni 1935. Berlin, Univ.) LESZYNSKI.

**Gerd Heymer**, *Wesen und Anwendungen des Linsenrasters*. (Vgl. C. 1935. I. 3752.) (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 151—76. 1935.) LESZYNSKI.

**Gerd Heymer**, *Farbenfilm nach dem Silberfarbbleichverfahren*. Auf den Arbeiten von SCHWEITZER, CHRISTENSEN, LUTHER u. von HOLLEBEN, CRABTREE u. LÜPPO-CRAMER fußend ist ein Farbenverf. ausgearbeitet worden, bei welchem überall dort, wo sich Bildsubstanz in Ggw. eines Farbstoffes befindet, in Ggw. eines Silberkomplexbildners in saurer Lsg. eine Zerstörung des Farbstoffes stattfindet. Um bei mehreren übereinandergelagerten Schichten eine Diffusion der Farbstoffe ineinander zu verhindern, werden die Farbstoffe, die vorwiegend in Form substantiver Azofarbstoffe vorliegen, mit Hilfe bas. Farbstoffe oder entsprechender farbloser Körper ausgefällt. Die unerwünschte Beeinflussung der Gradation durch den bei der Belichtung bereits in der Schicht befindlichen Farbstoff wird dadurch verhindert, daß die Kopierlichtfarbe — abweichend von der „natürlichen Zuordnung“ — lediglich auf die spektrale Empfindlichkeit der betreffenden Kopierschicht abgestellt wird, die so zu wählen ist, daß Empfindlichkeitsgebiet der Schicht u. Absorptionsgebiet des zugehörigen Farbstoffs nicht zusammenfallen. Der sich daraus ergebenden Anordnung der Gelb- u. Purpurschicht auf der einen, der blaugrünen Schicht auf der anderen Seite wird besonders der Linsenraster-Zweipack gerecht, bei dem man durch einfache Abänderung der Filterfarben die Anpassung an die erforderliche Kopierlichtfarbe besonders leicht erzielen kann. Das auf diese Weise entstehende Kopierverf. unterscheidet sich hinsichtlich der Einfachheit der Anwendung kaum noch vom n. Kontaktkopierverf. für Schwarzweißfilme. — Ein Silberfarbbleichfilm wird zur Zeit von der I. G. Farbenind. A.-G. unter dem Namen AGFA-Tripofilm hergestellt. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 177—86. 1935.) LESZYNSKI.

**Kurt v. Holleben**, *Welche Einflüsse bestimmen die Farbwiedergabe bei Kornrasterbildern?* Es wird gezeigt, welche verschiedenen Einflüsse der Rasterteilchen, des Aufnahmefilters u. der Sensibilisierung die Farbwiedergabe bei Kornrasterbildern be-

stimmen. An Hand von Spektralkurven werden die Extinktionen der Rasterteilen u. der Filter sowie die Sensibilisierungen der Emulsionen dargestellt. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 187—92. 1935.)

LESZYNSKI.

**Alfred Küster und Richard Schmidt**, *Modelluntersuchungen an Tonaufzeichnungen in Zackschrift*. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 135—50. 1935.)

LESZYNSKI.

**Gerd Heymer**, *Abschwächung und Kornverfeinerung von Kleinbildnegativen durch Wiederentwicklung mit Paraphenylendiamin*. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 198—200. 1935.)

LESZYNSKI.

**Arpad v. Biehler**, *Herstellung harmonischer Vergrößerungen nach Kleinbildnegativen*. Die angegebene Methode zur Herst. harmon. Vergrößerungen von Negativen mit großem Schwärzungsumfang besteht darin, das Negativ zunächst blau zu tonen u. dann auf ein hart arbeitendes Papier zu vergrößern. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 193—97. 1935.)

LESZYNSKI.

**Walter Rahts**, *Verwendung des Direktduplikatfilms für Kleinbildvergrößerungen*. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 201—05. 1935.)

LESZYNSKI.

**Franz Weil**, *Über die kinematographische Reproduktion der Raumempfindung*. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 251—62.)

LESZYNSKI.

**Gerhard v. Kujawa**, *Das Auflösungsvermögen von photographischen Objektiven*. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 242—50. 1935.)

LESZYNSKI.

**Walter Dieterle**, *Über Lichtfilter aus Cyaninfarbstoffen*. Mit Hilfe von Cyaninfarbstoffen lassen sich Lichtfilter herstellen, welche sich durch sehr steile Extinktionskurven auszeichnen. Sie werden als Gelatinefilter hergestellt. Ihre Lichtechtheit ist bemerkenswert gut u. steht derjenigen von gewöhnlichen Lichtfiltern nur mäßig nach. Für die Praxis haben sich die folgenden Lichtfilter, deren Extinktionskurven im Original wiedergegeben sind, bewährt: 1. Gelbfilter (Minus-Violettfilter), Farbstoff: *Benzthiocyanin*. Grenze der Extinktion ca. 4500 Å. Vollständige Durchlässigkeit im spektralen Blau. 2. Blaufilter (AGFA-Filter Nr. 52), Farbstoff: *Benzthiopentacarbo-cyanin*. Grenzen der Extinktion: nach dem Gebiete kurzer Wellen 5100 Å, nach dem Gebiete langer Wellen 8400 Å. Verwendung: Für Dreifarbenphotographie an Stelle der gewöhnlichen Blaufilter, welche Tiefrot durchlassen u. im Blau eine wenig gute Transparenz besitzen. In Verb. mit einem Rotfilter resultiert ein „Schwarzfilter“, welches nur Strahlung oberhalb 8400 Å durchläßt u. in diesem Gebiete nur eine unbedeutende Schwächung verursacht. Verwendung dieser Kombination z. B. für die Photographie in der Dunkelheit mit ultraroter Strahlung. 3. Grünfilter; Farbstoff: *Naphthothioheptacarbo-cyanin* (Thiazol aus dem  $\beta$ -Naphthylamin). Grenzen der Extinktion: 5800 u. 9200 Å. Verwendung: Als Dunkelkammerfilter; ferner in der Dreifarbenphotographie; in Verb. mit einem der gewöhnlichen Gelbfilter (Minus-Blaufilter) läßt sich das spektrale Grün mit außerordentlich geringer Schwächung u. frei von fremden Wellen ausblenden. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 95—97. 1935.)

LESZYNSKI.

**Felix Formstecher**, *Die Fortschritte der Sensitometrie im Jahre 1934*. (Vgl. C. 1934. II. 1722.) (Photogr. Korresp. 71. 68—71. 81—86. 111—19. 1935. Dresden, Wiss. Lab. d. MIMOSA A.-G.)

LESZYNSKI.

**John Eggert und Alfred Küster**, *Callierquotient und mittlerer Korndurchmesser entwickelter photographischer Schichten*. (Vgl. C. 1934. II. 1080; 1935. I. 843.) Für das photoelektr. Granulometer (vgl. folgendes Ref.) kann der mittlere Korndurchmesser aus der Formel  $d = 6,8 \lg(S''/S\#)$  errechnet werden. Mit der gleichen Meßanordnung kann aus den Werten für  $S''$  u.  $S\#$  die Kornzahl  $Z$  je qcm Schichtoberfläche nach der Formel  $Z = 2,93 S\#/d^2$  bestimmt werden. An einigen Beispielen wird gezeigt, wie mit Hilfe des K-Verf. verschiedene photograph. Fragen — wie Abhängigkeit des mittleren Korndurchmessers von Belichtung, Schwärzung u. Entw. — durch einfache Messungen untersucht werden können. Die Größe des CALLIER-Quotienten u. damit des K-Wertes ist von der Lichtfarbe abhängig, u. zwar ergibt kurzwelliges Licht höhere K-Werte (stärkere Streuung) als langwelliges. Die im photoelektr. Granulometer (Cs-Zelle, ultrarot) u. im visuellen Granulometer (weißes Licht) gemessenen K-Werte stehen in linearer Beziehung zueinander. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 49—57. 1935.)

LESZYNSKI.

**Herbert Brandes**, *Apparate zur Messung der Körnigkeit entwickelter photographischer Schichten*. (Vgl. vorst. Ref.) (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 58—68. 1935.)

LESZYNSKI.

**Fritz Luft**, *Experimentelle Beiträge zur Detailerkennbarkeit und Detaildarstellbarkeit bei verschiedener Aufnahmetechnik.* (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 231—38. 1935.) LESZYNSKI.

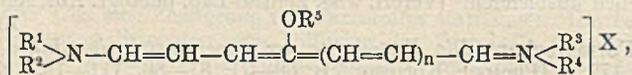
**Martin Biltz**, *Absolute Farbenempfindlichkeit photographischer Schichten.* (Vgl. C. 1934. I. 1147.) Es wird ein Gerät zur Messung der absol. spektralen Empfindlichkeit photograph. Schichten beschrieben, dessen wesentlichster Bestandteil ein Spektrograph mit einem Thermoelement ist. Es wird die absol. spektrale Empfindlichkeit einiger Filme der AGFA ausgemessen. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 26—34. 1935.) LESZYNSKI.

**Martin Biltz und John Eggert**, *Über die Bestimmung der Farbenempfindlichkeit von Negativmaterial für bildmäßige Aufnahmen.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird ein Verf. zur Best. der Farbpmpfindlichkeit von Negativmaterial vorgeschlagen. Das Verf. besteht: 1. in der Messung der durch die Sensibilisierung erzeugten zusätzlichen Farbenempfindlichkeit, 2. in der Kennzeichnung beliebiger Gelbfilter durch ihre aktin. Blauabsorption u. 3. in der Best. des Empfindlichkeitsverlustes (oder des Verlängerungsfaktors) aus jenen beiden Maßzahlen bei Kombination mit beliebigen Gelbfiltern. Ebenso wie die Best. der Allgemeinempfindlichkeit gemäß Normblatt 4512 ist auch der vorliegende Vorschlag in erster Linie für die Zwecke der bildmäßigen Aufnahmen gedacht, u. es ist daher, unter Verzicht auf Hinzuziehung spektralphotograph. Methoden, besonderes Gewicht auf die Einfachheit des Verf. gelegt worden. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 35—41. 1935.) LESZYNSKI.

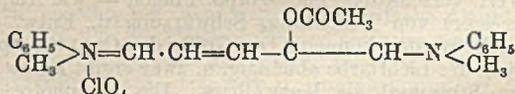
**Martin Biltz**, *Die Agfastufenfarbentafel.* (Vgl. C. 1931. II. 1807; vgl. auch vorst. Ref.) Die Anstriche der AGFA-Stufenfarbentafel werden zahlenmäßig durch ihre Reemissionskurven, ihren Farbton u. ihre Helligkeit charakterisiert. Die Meßgenauigkeit ist durch die Fabrikationsschwankungen begrenzt. Für den prakt. Gebrauch ist die Tatsache, daß die Absolutwerte der abgelesenen Farbwiedergabe von Tafel zu Tafel etwas verschieden ausfallen können, im allgemeinen ohne Bedeutung, da die Tafeln fast immer zum Vergleich verschiedener Schichten untereinander dienen, wozu stets die gleiche Tafel unter den gleichen Beleuchtungsbedingungen aufgenommen wird. Es wird die Auswertung von Farbtafelenaufnahmen bei künstlichem Licht diskutiert. (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 42—48. 1935.) LESZYNSKI.

**Kurt v. Holleben**, *Ein Verfahren zur Prüfung der Schärfenzeichnung von Röntgenfolien, angewendet auf die Prüfung der Agfa-Accurata-Folie.* (Veröff. wiss. Zentral-Lab. fotogr. Abt. Agfa 4. 239—41. 1935.) LESZYNSKI.

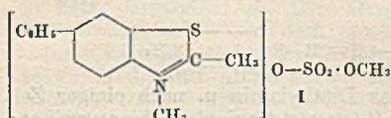
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Cyaninfarbstoffe, die in der Polymethinkette durch Alkoxy- oder Acyloxy-substituiert sind, mit wenigstens 7 C-Atomen in der Polymethinkette.* Man kondensiert Cycloammoniumsalze mit einer reaktionsfähigen CH<sub>3</sub>- oder CH<sub>2</sub>- in Ggw. von Kondensationsmitteln mit Polymethinfarbstoffen der Formel:



worin N <  $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{array}$  u. N <  $\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$  Radikale von sekundären oder primären Aminen oder sekundären cycl. Aminen sind, R<sup>5</sup> = Acyl oder Alkyl, X = Halogen oder ein Säureradikal, n = 0, 1, 2 oder 3. Die erhaltenen Farbstoffe sind Sensibilisatoren für Infrarot; einzelne Farbstoffe sensibilisieren bei Wellenlängen über 10000 Å. — *Pentamethinperchlorat* (darstellbar aus Furfurol u. 2 Moll. Monomethylanilin u. 2 Moll. HClO<sub>4</sub>) erhitzt mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid 1 Stde. auf 80°, fällt den erhaltenen Pentamethinfarbstoff:

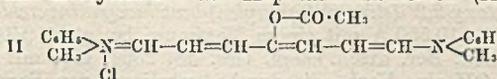


mit Ä. u. krystallisiert aus Essigsäureanhydrid, er färbt tannierte Baumwolle gelbrot; man kann den Farbstoff auch in Pyridin mit Acetylchlorid herstellen. Durch Erhitzen des Perchlorates des Pentamethinfarbstoffes mit 2,5 Moll. des quaternären Salzes (I) der nachstehenden Formel (darstellbar mittels des aus p-Aminodiphenyl mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach der Methode HERZ erhältlichen o-Mercaptoderiv.) u. Fälln mit A. erhält man *I, I' - Dimethyl-5, 5' - diphenyl-12-acetoxy-2, 2' - (streptotrivinylen) - benzthiocyaninperchlorat*,

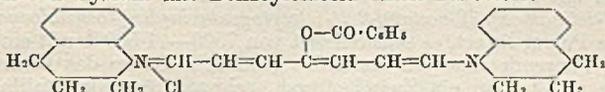


grüne Krystalle, die Lsg. in  $\text{CH}_3\text{OH}$  hat ein Absorptionsmaximum bei  $740 \mu\mu$  u. ein zweites Band bei etwa  $430 \mu\mu$ . — In analoger Weise erhält man das *1,1'-Dimethyl-5,5'-diphenyl-7,7'-dichlor-12-acetoxy-2,2'-(streptotrivinylen)-benzthiocyaninperchlorat*, olivgrüne Krystalle.

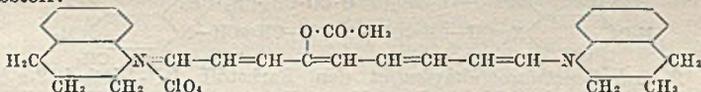
— Das blauviolette Kondensationsprod. aus 1 Mol. Furfuracrolein, 2 Moll. Monomethylanilin u. 1 Mol.  $\text{HCl}$  (vgl. KÖNIG, J. prakt. Chem. [2] 88. 215) gibt in stark gekühltem Pyridin mit Acetylchlorid den Heptamethinfarbstoff (II):



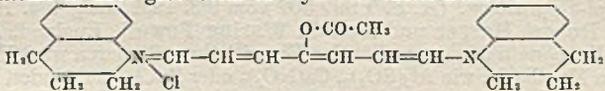
rotviolette Nadeln, die tannierte Baumwolle violett färben. Er liefert beim Erhitzen mit 2,5 Mol. I den Farbstoff *1,1'-Dimethyl-5,5'-diphenyl-12-acetoxy-2,2'-(streptotetramvinylen)-benzthiocyaninchlorid*, graugrüne kleine Krystalle, die Lsg. in Pyridin hat ein Absorptionsmaximum zwischen  $900$  u.  $1000 \mu\mu$ . — Das blaugrüne Prod. aus Furfuracrolein, Tetrahydrochinolin u.  $\text{HCl}$  (vgl. KÖNIG, J. prakt. Chem. [2] 88. 216) gibt in stark gekühltem Pyridin mit Benzoylchlorid einen Farbstoff:



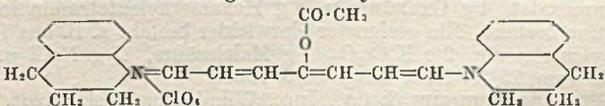
kleine blaue Nadeln aus A. oder Aceton, er färbt tannierte Baumwolle blau mit rotem Reflex. Er liefert beim Erhitzen mit I *1,1'-Dimethyl-5,5'-diphenyl-12-benzoyloxy-2,2'-(streptotetramvinylen)-benzthiocyaninchlorid*, kleine grüne Krystalle. Man kondensiert 1 Mol. *Streptodivinylenfurfurol* [5-( $\alpha$ -Furyl)-pentadienal-1] (vgl. KÖNIG, Ber. dtsh. chem. Ges. 58. 2564) mit 2 Moll. Tetrahydrochinolin u. 1 Mol. Perchlorsäure in k. Aceton u. acetyliert in Pyridin mit Essigsäureanhydrid; durch Zusatz von Ä. fällt man den Farbstoff:



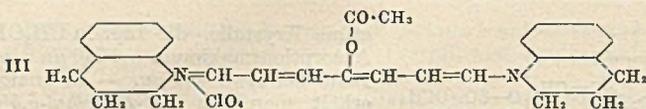
feine Nadeln, ll. in A. mit malachitgrüner Farbe; er gibt mit I *1,1'-Dimethyl-5,5'-diphenyl-12-acetoxy-2,2'-(streptopentamvinylen)-benzthiocyaninperchlorat*, grünschwarze Mikrokrystalle; sein Absorptionsmaximum ist über  $1000 \mu\mu$ , im sichtbaren Teil des Spektrums zeigt die Lsg. in Pyridin Bänder bei etwa  $525$ ,  $489$  u.  $459 \mu\mu$ . — Der *Heptamethinfarbstoff II* gibt mit *1,2,6-Trimethylselenazoliumbromid* (vgl. JULIUS, Dissertation 1928, Dresden) den Farbstoff *1,1'-Dimethyl-6,6'-dimethyl-12-acetoxy-2,2'-(streptotetramvinylen)-benzselenocyaninperchlorat*; er hat in Pyridin u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  Absorptionsbanden im sichtbaren Teil des Spektrums bei  $476$  u.  $444 \mu\mu$ . Das Prod. aus Furfuracrolein, Tetrahydrochinolin u.  $\text{HCl}$  gibt beim Acetylieren einen Farbstoff:



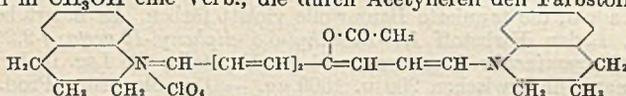
er liefert mit 2,5 Moll. *1,2,3,3-Tetramethylindoleniniumjodid* in Pyridin den Farbstoff *1,1',3,3,3',3'-Hexamethyl-12-acetoxy-2,2'-(streptotetramvinylen)-indocyaninchlorid*, kleine grünschwarze Krystalle, die Absorption erfolgt hauptsächlich im Infrarot, im sichtbaren Teil des Spektrums sind Banden bei etwa  $475$  u.  $442 \mu\mu$ . — Aus Furfuracrolein,  $\text{HClO}_4$  u. Tetrahydrochinolin u. darauffolgendem Acetylieren erhält man einen Farbstoff:



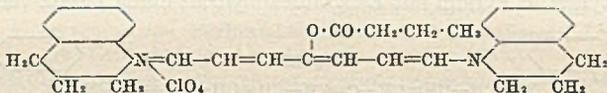
der mit *2-Methyl-5,6-dimethoxybenzthiazoldiäthylsulfat* in trockenem Pyridin den Farbstoff *1,1'-Diäthyl-5,6,5',6'-tetramethoxy-12-acetoxy-2,2'-(streptotetramvinylen)-benzthiocyaninperchlorat*, kupferfarbene Krystalle liefert, er sensibilisiert von etwa  $6000$ — $11\,000 \text{ \AA}$  mit einem Maximum bei  $9500 \text{ \AA}$ . — Man kondensiert den Heptamethinfarbstoff der Formel III:



mit Lepidindimethylsulfat in Pyridin, gibt etwas Diäthylamin u. nach einiger Zeit A. zu, es entsteht *1,1'-Dimethyl-13-acetoxy-4,4'-(streptotetravinyl)-chinocyaninperchlorat*, rotbraunes Pulver, es sensibilisiert von etwa 7500—12 000 Å mit einem Maximum bei etwa 10 800 Å. — Der *Heptamethin*farbstoff III gibt mit *2-Methyl-β-naphthiazoldiäthylsulfat* u. *2-Methyl-6-äthoxybenzthiazoldiäthylsulfat* in Pyridin *1,1'-Diäthyl-4,5-benzo-5'-äthoxy-12-acetoxy-2,2'-(streptotetravinyl)-benzthiocyaninperchlorat*, Krystalle, es sensibilisiert von 6500—10 500 Å mit einem Maximum bei etwa 9400 Å. —  $\alpha$ -Furylpentadienal (vgl. KÖNIG, Ber. dtsh. chem. Ges. 58. 2564) gibt mit HClO<sub>4</sub> u. Tetrahydrochinolin in CH<sub>3</sub>OH eine Verb., die durch Acetylieren den Farbstoff:



liefert; er gibt beim Erhitzen mit *2-Methyl-5,6-diäthoxybenzthiazoldiäthylsulfat* ein Zwischenprod., das auf weiteren Zusatz des genannten Salzes den Farbstoff *1,1'-Diäthyl-5,5',6'-tetraäthoxy-12-acetoxy-2,2'-(streptopentavinyl)-benzthiocyaninperchlorat*, kupferfarbenes Pulver liefert, es sensibilisiert von 7500—11 500 Å mit einem Maximum bei 10 500 Å. Verwendet man an Stelle des genannten Salzes das Dimethylsulfat des Chinaldins, so erhält man ein Zwischenprod., schwarzgrünes krystallin. Pulver, das bei Einw. weiterer Mengen Chinaldindimethylsulfats den Farbstoff *1,1'-Dimethyl-13-acetoxy-2,2'-(streptopentavinyl)-chinocyaninperchlorat*, schwarzes krystallin. Pulver, liefert; es sensibilisiert von 7500—10 500 Å mit einem Maximum bei 9300 Å. — Das aus Furfuracrolcin, HClO<sub>4</sub> u. Tetrahydrochinolin erhaltliche Oxyheptamethin acyliert man in trockenem Pyridin mit Buttersäureanhydrid, man erhält einen Farbstoff der Formel:



der mit *2-Methylbenzthiazoldiäthylsulfat* den Farbstoff *1,1'-Diäthyl-12-n-butyroxy-2,2'-(streptotetravinyl)-benzthiocyaninperchlorat* gibt, bronzefarbene Krystalle, er sensibilisiert von 7500—10 000 Å mit einem Maximum bei etwa 9150 Å. (F. P. 777 034 vom 20/7. 1924, ausg. 9/2. 1935. D. Prior. 21/7. 1933.) FRANZ.

**Vladimir C. Akintievsky**, New York, V. St. A., *Diazotypie*. Ein Träger, wie Papier, wird mit einer wss. Lsg. einer Antidiazoverb. u. einer Kupplungskomponente imprägniert, so daß er 65—125% seines Gewichts an W. enthält, dann unter einer Vorlage unter Erwärmung auf 30° belichtet u. nach Auswaschen der unzers. gebliebenen Sensibilisierungslsg. getrocknet. Die lichtempfindliche Lsg. zur Herst. eines gelben (Flavazingelb L) Bildes besteht z. B. aus *Diazobenzolsulfat* u. alkal. Lsg. von *1-p-Sulfo-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*. (A. P. 1 997 507 vom 9/3. 1932, ausg. 9/4. 1935.) GROTE.

**Leonard Robert Harper** und **Donald Waring Powell**, England, *Herstellen von Eisenblaudrucken ohne Wässerung*. Für das Entwickeln u. Fixieren wird Hexamethylen-tetramin u. ein Metallsalz, wie Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder ZnCl<sub>2</sub>, verwendet, das in Gegenwart von Hexamethylen-tetramin durch Rk. mit dem l. Ferricyanid der Kopie eine unl. Verb. von Ferricyanid ergibt, die keine oder nur eine unwesentliche Rk. mit dem unveränderten Fe-Salz der unbelichteten Stellen der Kopie eingeht. Das Hexamethylen-tetramin kann bereits der Sensibilisierungslsg. für das Papier zugesetzt sein, die beispielsweise aus einer wss. Lsg. von 70 g Ferriammoniumoxalat, 35 g K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, 20 g Ammoniumoxalat, 4 g Oxalsäure u. 8 g Hexamethylen-tetramin in 800 ccm W. u. etwas Gelatine besteht. Ein geeigneter Entwickler besteht z. B. aus 10 g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 5 g Hexamethylen-tetramin, 2 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 1 g Maleinsäure, 15 g NaCl u. 100 ccm W. (E. P. 427 746 vom 25/10. 1933, ausg. 30/5. 1935.) GROTE.

**E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.**, Wilmington, Del., übert. von: **Joseph S. Reichert**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Entwickeln von Eisenblaudrucken*. Der belichtete Druck, dessen blaue Farbe durch Oxydation der Ferricyanidverb. in das unl. Ferriferocyanid entstanden ist, wird mit einer Lsg. von *Harnstoffperoxyd* (ca. 0,3 g pro l) in Kontakt gebracht u. ohne weitere Nachbehandlung (wie Wässern) getrocknet. (A. P. 1 998 883 vom 26/9. 1933, ausg. 23/4. 1935.) GROTE.

**Peter Ostendorf und Otto Graf**, Wien, *Herstellung von als Filmträger dienenden plattierten Metallbändern*, dad. gek., daß metall. Plattierungsauflagen hoher chem. Beständigkeit (gegenüber den bei der Filmherst. verwendeten Chemikalien) auf Bänder aus Fe, Stahl oder gleich harten Metallen oder Legierungen unter so hohem Druck (etwa 600 tons) warm aufgewalzt werden, daß sich das grobkristallin. Gefüge des Plattierungsmaterials in ein feinkristallin. umwandelt, das die Voraussetzung für nachher zu erteilenden allerfeinsten Schliff glasartigen Charakters der Oberfläche bildet, der für die Erzielung bester Qualität des Films erforderlich ist. (Oe. P. 141 508 vom 16/10. 1933, ausg. 25/4. 1935.) GROTE.

**Louis A. Solomon**, übert. von: **Victor A. Stewart**, New York, V. St. A., *Härten von Kinofilmen*. Die Filme werden mit einer Lsg. aus H<sub>2</sub>CO, Gerbsäure u. Glycerin behandelt, der noch Terpentol, Eucalyptusöl, CCl<sub>4</sub> u. A. zugesetzt sein kann. (A. P. 1 997 269 vom 31/10. 1931, ausg. 9/4. 1935.) GROTE.

**Ernst Weisse**, Leipzig, *Ermittelung der geeigneten Papierart für das Kopieren und Vergrößern von photographischen Negativen*, dad. gek., daß der hellsten Negativstelle mit Hilfe eines Graukeils eine Schwärzung hinzugefügt u. dadurch die hellste Negativstelle in der Durchsicht oder in der Aufsicht soweit verdunkelt wird, bis sie der dunkelsten Negativstelle gleich ist, zum Zwecke, in der hinzugefügten Schwärzung ein Maß für den Schwärzungsunterschied zu erhalten u. danach die geeignete Papierart wählen zu können. Die Vorr. wird beschrieben. (Schwz. P. 174 106 vom 12/1. 1934, ausg. 16/3. 1935. D. Prior. 13/1. 1933.) GROTE.

**Leopold D. Mannes und Leopold Godowsky**, New York, V. St. A., *Herstellung von photographischen Mehrfarbenbildern*. Die Aufnahme wird auf einen Träger mit zwei übereinanderliegenden, verschiedenen farbenempfindlichen Schichten gemacht. Nach dem getrennten Entwickeln u. Tonen der beiden Teilbilder wird das Negativ auf ein ebenso zusammengesetztes Positivmaterial kopiert, das in gleicher Weise behandelt wird. Vgl. A. P. 1 659 148; C. 1928. I. 2340. (A. P. 1 997 493 vom 24/1. 1922, ausg. 9/4. 1935.) GROTE.

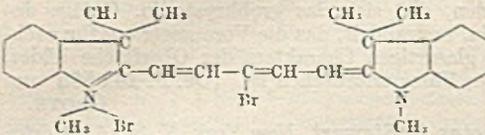
**Kodak Ltd.**, London, übert. von: **Leopold Damrosch Mannes und Leopold Godowsky**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Herstellen von Mehrschichtenfilmen für Farbenphotographie*. In den einzelnen Schichten des Films werden AgCl- u. AgBr-Emulsionen verwendet, die in NH<sub>3</sub> verschieden l. sind. Der Film hat z. B. auf der einen Seite eine oder mehrere AgBr-Schichten u. auf der anderen Seite eine mit Schutzlack überzogene AgCl-Schicht, auf die die Teilfarbenbilder kopiert werden. Nach Entfernen des Schutzlacks wird in der AgCl-Schicht das Teilbild durch farbige Entw. hervorgerufen. Es wird mit NH<sub>3</sub> fixiert, wobei das Farbstoffbild u. die latenten AgBr-Bilder unbeeinflusst bleiben. Schließlich werden die anderen beiden Teilbilder in den AgBr-Schichten, ebenfalls durch farbige Entw. hervorgerufen. (E. P. 427 517 vom 21/9. 1933, ausg. 23/5. 1935. A. Prior. 21/9. 1932.) GROTE.

**Kodak-Pathé**, Frankreich, *Negativfilm für Mehrfarbenphotographie*. Der Film trägt auf der einen Seite drei verschieden farbenempfindliche Schichten übereinander, von denen die oberste (dem Träger abgewandte) Schicht nur blau-, die anderen beiden rot- u. grünempfindlich sind. Zwischen der blauempfindlichen u. den anderen Schichten ist eine Gelbfilter angeordnet. Zwischen der rot- u. grünempfindlichen Schicht kann eine farblose oder Filterschicht angebracht sein. (F. P. 778 659 vom 21/9. 1934, ausg. 22/3. 1935. D. Prior. 21/9. 1933, 23/3. 1934.) GROTE.

**Emil Reckmeier**, Berlin, *Mehrfarbenaufnahmen mittels einer Belichtung*. In einer Kamera mit nur einer Linse u. einer Strahlenteilungsvorr. (halbdurchlässigem Spiegel) werden zwei Platten im rechten Winkel zueinander angeordnet, von denen die eine (im direkten Strahlengang liegende) einen blau-gelb-grün-empfindlichen Bipack u. die andere einen rotempfindlichen (panchromat.) Film enthält. Die obere Schicht des Bipacks ist eine n. empfindliche dünne u. silberarme, gelb- bzw. grüngefärbte Emulsion, die untere Schicht eine orthochromat. oder panchromat. Emulsion. (E. P. 428 422 vom 13/11. 1933, ausg. 6/6. 1935. D. Prior. 14/11. 1932.) GROTE.

**André Polgár und Charles Halmos**, Paris, *Herstellen photographischer Ausbleichschichten*. Nach Vermischen der Farbstoffe in opt. günstigem Mengenverhältnis erfolgt die Abstimmung zur Erzielung einer gleichmäßigen Ausbleichung durch den Zusatz einer Sensibilisatorenmenge, welche aus einem Diagramm feststellbar ist, das die Zeit zur Erreichung desselben Ausbleichgrades als Funktion der Konz. der Sensibilisatoren darstellt. Hierzu werden Mischungen von Farbstoffen der Oxazin- bzw. Azinreihe

mit solchen Farbstoffen verwendet, die zwischen zwei indigoiden Gruppen eine Methinkette enthalten. Eine geeignete Farbstoffmischung besteht z. B. aus 0,05 g Safranin GG, 0,5 g Flarindulin, 0,08 g 10-Bromo-1:1':3:3':3':3'-hexamethylindodicarbocyaninbromid nebenst. Strukturformel. Hergestellt durch Kondensation von



426 383 vom 9./8. 1934, ausg. 2/5. 1935.)

1:2:3:3-Tetramethylindoleninumbromid mit  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -anilinoacraldehyd-anilin, 1,5 g Thiosinamin, 30 g 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub>g. Gelatineslg. Nach vollständiger Lsg. werden weitere 0,2 g Dimethylallylthioharnstoff zugesetzt. (E. P.

GROTE.

**Gema A.-G. für Patentverwertung**, Zürich, *Druckpapier für den Dreifarben-druck*, gekennzeichnet durch eine Schicht eines Stoffes, welcher mit der Druckfarbe Farblack bildet, u. eine über dieser Schicht befindliche weitere Schicht, die für die Druckfarbe durchlässig u. für den Farblack bildenden Stoff der darunterliegenden Schicht undurchlässig ist, u. die verhindert, daß die Farblack bildende Schicht während des Druckprozesses mit der Druckfolie in Berührung kommt. — Die Farblack bildende Schicht enthält Silicowolframsäure oder Tannin-Brechweinstein. Die darüber befindliche Schicht besteht aus einem kolloidalen Stoff, wie Gelatine, die z. B. mit H<sub>2</sub>CO gehärtet sein kann. Darüber kann eine weitere Kolloidschicht angeordnet werden. (Schwz. P. 174 107 vom 14/6. 1933, ausg. 16/3. 1935.) GROTE.

**Lucio Jean Henri Nérot**, Frankreich, *Korrektur der Teilnegative für den Mehrfarbendruck*. Zur Beurteilung des Gesamtbildes zwecks Retusche werden die Teilfarbennegative opt. übereinander projiziert. Die Projektionsvorr. wird beschrieben. (F. P. 780 364 vom 13/10. 1934, ausg. 25/4. 1935.) GROTE.

**Conzett & Huber**, Zürich, *Erzeugung von Kopiervorlagen für Druckformen*, dad. gek., daß man in dem im Schriftsatz für die Bilder freigelassenen Raum das auf einem transparenten Träger befindliche Druckbild auf Licht reflektierender oder emittierender Unterlage anordnet u. alsdann Schriftsatz u. Bild gleichzeitig photographiert u. daraus eine Kopiervorlage fertigstellt, zum Zwecke, mittels einer einzigen Aufnahme eine sowohl Bild als Schrift enthaltende Kopiervorlage zu erhalten. Dazu kann der neben dem Schriftbild liegende Raum vorher hell u. das Schriftbild der Satztypen dunkel gemacht werden. Während der photograph. Aufnahme wird ein Raster angewendet. (Schwz. P. 173 777 vom 28/6. 1933, ausg. 1/3. 1935.) GROTE.

**Ringier & Co. A.-G.**, Zofingen, Schweiz, *Aufbringen von Schichten auf Druckformen*, dad. gek., daß zwischen einem an die Druckform dicht anschließenden, die Schichtmasse enthaltenden Behälter u. der Druckform eine Relativbewegung erzeugt wird, derart, daß die ganze zu überziehende Oberfläche der Druckform mit einer gleichmäßigen, homogenen Schicht überzogen wird. — Für Druckwalzen verwendet man einen ringförmigen, für Druckplatten einen rahmenförmigen Behälter, der gegebenenfalls einziehbar ist. (Schwz. P. 178 774 vom 25/2. 1933, ausg. 1/4. 1935. D. Prior. 1/8. 1932.) GROTE.

**Ringier & Co., A.-G.**, Zofingen, Schweiz, *Herstellen von Druckformen für den Zeug- und Papierdruck*, dad. gek., daß negative oder diapositive Filme mit textlichen oder bildlichen Darst. zum Kopieren um einen mit lichtempfindlicher Schicht versehenen Druckformträger herumgelegt u. mit Hilfe eines durchsichtigen Bandes gegen denselben angepreßt werden. — Die Kopierung kann gleichzeitig durch mehrere, je auf einen begrenzten Teil des Kopiermaterials einwirkende Lichtquellen erfolgen. (Schwz. P. 173 703 vom 25/2. 1933, ausg. 1/4. 1935.) GROTE.

**Edward George Turner**, London, *Projektionsschirm*. Der Schirmstoff, z. B. Leinen, wird neutral grau gefärbt u. dann durch Behandeln mit Leinöl u. Terpentin durchscheinend gemacht. (E. P. 427 062 vom 25/4. 1934, ausg. 16/5. 1935.) GROTE.

**Radio Corp. of America**, New York, übert. von: **Theodore F. Yagle**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Projektionsschirm für Kinofilme*, bestehend aus einem Stoff u. einer porösen Schicht, die durch unregelmäßig angeordnete Metallfasern mattiert ist, um das Licht gleichmäßig zu reflektieren. (A. P. 1 876 269 vom 16/10. 1929, ausg. 6/9. 1932.) GROTE.